

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-131378

(43)Date of publication of application : 09.05.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
G08F220/06
G08F220/18
G08F220/40
G08F290/04
G02B 5/20
G03F 1/08
G03F 7/004
G03F 7/031
G03F 7/20

(21)Application number : 2001-323647

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.10.2001

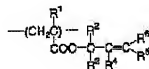
(72)Inventor : WAKATA YUICHI
TAKAYANAGI TAKASHI
IMAMURA NAOYA
YAMAMOTO MIZUKI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, TRANSFER MATERIAL, METHOD FOR FORMING IMAGE, COLOR FILTER, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, PHOTOMASK AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color photosensitive resin composition which has high exposure sensitivity and high resolution, which can be developed with an alkaline aqueous solution, which has excellent hardness and durability such as chemical resistance, scratching resistance or the like of the obtained color image, to provide a transfer material satisfying the above characteristics, and to provide a method for forming a color image of a color filter, a photomask or the like.

SOLUTION: The color photosensitive resin composition contains at least (1) an alkali-soluble binder, (2) a monomer or an oligomer having two or more ethylenic unsaturated double bonds, (3) a photopolymerization initiator or a photopolymerization initiating system and (4) a coloring agent. The alkali-soluble binder is a copolymer having a structural unit having at least a carboxyl group and a structural unit expressed by general formula (I). In formula (I), R1 represents a hydrogen atom or a methyl group and each of R2 to R6 independently represents a hydrogen atom or an alkyl group, aryl group, halogen atom or cyano group which may have a substituent.



一般式 (I)

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

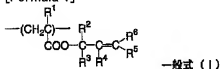
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A monomer which has (1) alkali-solubility binder and two or more (2) ethylenic unsaturated double bonds at least, or oligomer, (3) They are a photopolymerization initiator or a photopolymerization initiator system, and a coloring photosensitive resin composition containing (4) colorant, A coloring photosensitive resin composition, wherein the above-mentioned alkali solubility binder is a copolymer which has a structural unit which has a carboxyl group at least, and a structural unit shown by following general formula (1).

[Formula 1]



[R¹ expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R² - R⁶ express the alkyl group, the aryl group, halogen atom, and cyano group which may have a hydrogen atom or a substituent independently, respectively.]

[Claim 2] a structural unit to which said alkali solubility binder is indicated to be 10-40-mol % by general formula (1) in a structural unit which has a carboxyl group at least --- 20-90-mol % --- the coloring photosensitive resin composition according to claim 1 which is a copolymer which it has.

[Claim 3] The coloring photosensitive resin composition according to claim 1 which contains an alkali solubility binder which does not have an unsaturated double bond of polymerization nature in a side chain as said alkali solubility binder.

[Claim 4] Said copolymer A copolymer of (1) (meta) acrylic acid and allyl (meta) acrylate, Or (2) (meta) acrylic acid, allyl (meta) acrylate, alkyl, aryl, or the coloring photosensitive resin composition according to claim 1 that is a copolymer of aralkyl (meta) acrylate.

[Claim 5] The coloring photosensitive resin composition according to claim 1 which is halogenated hydrocarbon in which said photopolymerization initiator has a triazine skeleton, halogenated hydrocarbon which has an oxadiazole skeleton, hexaaryl bilimidazole, a titanocene derivative, or a phenyl acridine derivative.

[Claim 6] The coloring photosensitive resin composition according to any one of claims 1 to 5 in which said colorant is an organic color.

[Claim 7] The coloring photosensitive resin composition according to claim 6 characterized by using together at least some of alkali solubility binders according to any one of claims 1 to 4 as a carrier fluid object when distributing said paints.

[Claim 8] The coloring photosensitive resin composition according to any one of claims 1 to 7 in which said colorant is characterized by having absorption in an ultraviolet region.

[Claim 9] A photopolymer transfer material providing at least a layer which consists of the coloring photosensitive resin composition according to any one of claims 1 to 8 on temporary support.

[Claim 10] The photopolymer transfer material according to claim 9 which provided an alkali solubility thermoplastic resin layer further between layers which consist of said temporary support and said coloring photosensitive resin composition.

[Claim 11] The photopolymer transfer material according to claim 9 which provided an alkali solubility thermoplastic resin layer and an interlayer further at this order between layers which consist of said temporary support and said coloring photosensitive resin composition.

[Claim 12] An image formation method comprising:

A process of providing a layer which consists of the coloring photosensitive resin composition according to any one of claims 1 to 8 at least on a transparent substrate.
Pattern exposure and a process of alkaline development.

[Claim 13] The image formation method according to claim 12 with which a layer which consists of said coloring

photosensitive resin composition transfers a layer of the photopolymer transfer material according to any one of claims 9 to 11 which consists of a coloring photosensitive resin composition at least.

[Claim 14]The image formation method according to claim 12 or 13 which includes a heating process further after said alkaline development process.

[Claim 15]A light filter manufacturing method characterized by repeating the image formation method according to any one of claims 12 to 14 using a layer which consists of said two or more coloring photosensitive resin compositions of different hue.

[Claim 16]The photomask manufacturing method according to any one of claims 12 to 14 characterized by performing said pattern exposure by a near-ultraviolet light thru/or visible light using a layer which consists of a photosensitive resin composition containing the colorant according to claim 8.

[Claim 17]The photomask manufacturing method according to claim 16 whose absorbance of said photosensitive resin layer in a near-ultraviolet light thru/or a light range at the time of forming a picture is smaller than an absorbance of a photo mask in an ultraviolet region at the time of using as a photo mask.

[Claim 18]Further a defective part of a photo mask formed above to a white omission defective part of (1) Kurobe. The photomask manufacturing method according to claim 16 or 17 which restores by laser abrasion to a defective part of (2) white parts again by containing a coloring matter which has absorption in an ultraviolet region, and providing, exposing and developing a photosensitive resin layer in which image formation is possible by a near-ultraviolet light thru/or visible light.

[Claim 19]The photomask manufacturing method according to any one of claims 16 to 18 with which said exposure process is performed by a near-ultraviolet light thru/or laser beam of a light range.

[Claim 20]A light filter which taking lessons for a layer which consists of the coloring photosensitive resin composition according to any one of claims 1 to 8 at least from two or more layers of different hue, providing it on a transparent substrate, performing pattern exposure and alkaline development, and obtaining by forming a multi-colored picture image.

[Claim 21]The light filter according to claim 20 in which a layer which consists of said coloring photosensitive resin composition transfers a layer of the photopolymer transfer material according to any one of claims 9 to 11 which consists of a coloring photosensitive resin composition at least.

[Claim 22]The light filter according to claim 20 or 21 produced by heat-treating further and forming a multi-colored picture image after said alkaline development.

[Claim 23]A photo mask which providing a layer which consists of a photosensitive resin composition containing the colorant according to claim 8 on a transparent substrate, performing pattern exposure by a near-ultraviolet light thru/or visible light, performing alkaline development, and obtaining by forming a picture.

[Claim 24]The photo mask according to claim 23 in which a layer which consists of said photosensitive resin composition transfers a layer of the photopolymer transfer material according to any one of claims 9 to 11 which consists of photosensitive resin compositions at least.

[Claim 25]The photo mask according to claim 23 or 24 produced by heat-treating further and forming a picture after said alkaline development.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention about a coloring photosensitive resin composition, a transfer material, and an image formation method. The resin composition for forming colored images, such as a photo mask used by the light filter used especially for a liquid crystal display element etc., or a photolitho step. It is related with a transfer material and a suitable image formation method to form a colored image with a lamination method, and the light filter and photo mask that are obtained now.

[0002]

[Description of the Prior Art]The photosensitive resin composition is used as various kinds of image forming materials for many years. The coloring photosensitive resin composition which used coloring components, such as a color and paints, together especially to this photosensitive resin composition is broadly used for formation of various kinds of colored images, such as a paint, ink, printing proofreading material. The method of carrying out spreading desiccation of the photosensitive resin composition on film support beforehand, providing as film resist, transferring a photosensitive resin layer on a substrate using it, and giving a photosensitive resin layer on a substrate is called a replica method, and has an advantage in which thin film forming is possible for a high throughput and high quality. About such a method, it is indicated, for example in JP,5-39450,A, a 5-72724 gazette, a 6-80503 gazette, a 9-197665 gazette, etc., and the example which forms colored images, such as a light filter, using these methods is indicated.

[0003]This replica method is used also for the use as which various kinds of high tolerance, such as hardness of acquired pictures, such as a light filter, a mask material, etc. which are used for a liquid crystal display element etc., chemical resistance, lightfastness, and damage resistance, is required in recent years. For example, since it is necessary to pass through the process of a transparent orienting film being arranged on it, and also pasting together to the substrate which counters, and pouring in a liquid crystal, a panel chemically-modified, after the light filter was formed degree is asked for high heat resistance, hardness, and solvent resistance.

[0004]As a charge of a photomask material used in the photolitho step in the field of a flat-panel display, the shadow mask for CRT, a printed circuit board, a semiconductor, etc., "Photofabrication" (the volume Japanese photofabrication association issue and on department meeting of an educational sentence, 67-80 pages, June, 1992 publication) As indicated, Cr mask which provided the chromium metal layer, and Em mask (emulsion mask) which provided the silver halide emulsion layer are known.

[0005]A metal Cr mask a chromium layer by sputtering process on transparent base materials, such as quartz and glass, after formation, Besides, etching resist is provided by spreading etc., and patterning of the etching resist by the development in exposure by HeCd laser (442 nm) etc., an alkaline aqueous solution, etc., etching of chromium, and exfoliation of etching resist are performed, and it is produced. Although this Cr mask is complicated as a charge of a photomask material, While it has the advantage that a making good is possible and high resolution, and high durability (damage resistance) and detergency are also extremely excellent, Since the making process is complicated, it is very expensive, and also in a manufacturing process, etching chromium is required, and it is not desirable not only from becoming a cost hike by waste liquid treatment but an environmental problem.

[0006]On the other hand, a silver halide emulsion is provided on transparent base materials, such as quartz and glass, and Em mask can be produced by exposure, development, and fixing treatment by an YAG laser etc. Since the sensitivity to the light of an emulsion is high, exposure energy is a cheap charge of a photomask material friendly also to environment which may be small (0.1 mJ/cm² grade). In order to use a silver halide as a photosensitive material on the other hand, resolution is not so high, and since a photosensitive layer is the gelatin film, it is lacking in endurance. Moreover, the making good of a photo mask is substantially difficult.

[0007]In view of the above situation, a charge of a photomask material which safety is high, and is low cost, and was excellent in endurance (damage resistance) is desired, and also the making good is also wanted to be made easily. About a photosensitive resin composition, the photosensitive resin composition of the negative mold whose film strength improves at the image formation process by picture-like exposing treatment, development, etc. is generally used for giving such various kinds of high tolerance. It is also effective to advance further bridge

construction and the hardening reaction of this resin layer by the processing (afterbaking and postexposure) after this image formation, etc. The photosensitive resin composition of a negative mold generally consists of binder resin, polyfunctional monomer in which photopolymerization is possible, a photopolymerization initiator, etc. Since the alkaline development type is in use, binder resin usually has acidic groups, such as carboxylic acid. Improvement in the tolerance after hardening of these resin compositions has succeeded in various kinds of examination.

[0008] For example, the method of using together the heat cross linking agent which has carboxylic acid etc. and reactivity further in the aforementioned resinous principle is known. To JP,57-178237,A, specifically A binder (a carboxyl group is contained) and polyfunctional monomer, The photosensitive resin composition which contains the compound which has two or more epoxy groups in a photopolymerization initiator and a molecule, The photosensitive resin composition which contains in JP,2000-181058,A resin, the epoxy resin, photopolymerization initiator, and inorganic filler which have a carboxyl group and an ethylenic unsaturation group is indicated.

[0009] The example which has this heat cross-linking group in a binder is also known. Specifically, the photosensitive resin composition using the copolymer obtained from monomer/which has the monomer/epoxy group which has a carboxyl group, and other monomers is indicated by JP,2000-81701,A and JP,10-316721,A. [0010] However, although surely the intensity of a hardening layer improves with exposure and subsequent heating in these constituents, the temporal stability of a constituent is poor, and when long term storage of the constituent is carried out, there is a problem that a constituent will harden also in the stage before use according to advance of thermal reaction.

[0011] Then, the example using the block isocyanate system compound which is a precursor of an isocyanate group as a new hardening agent for solving these problems is known. As such an example, for example, JP,3-50549,A, said 7-278254, said 8-15861, said 10-20505, binder resin that has a carboxyl group in the 10-148938 grade, The constituent containing the compound which blocked a polyfunctional monomer, a photopolymerization initiator, and the polyisocyanate of two or more organic functions is indicated. Although temporal stability is substantially improved to be sure as compared with the hardening agent of the conventional epoxy system as for these hardening agents, conversely, the hardenability is falling and tolerance, such as chemical resistance and hardness, cannot fully be satisfied yet.

[0012] On the other hand, the method which introduces a reactant group, especially the functional group of photopolymerization nature into binder resin is also examined. Such binder resin is publicly known and already For example, JP,50-34444,B, The photosensitive resin composition using the resin which introduced the polymerization nature group by making the compound which has an epoxy group and a polymerization nature group add to the polymer which has a carboxyl group in JP,51-39847,B, JP,53-097416,A, JP,2-230154,A public relations, etc. is indicated. However, by these methods, there is a problem that it will be difficult to use the compound which has an epoxy group with the problem of safety and a polymerization nature group, and to make it go on still more nearly thoroughly [this addition reaction] because of a polymeric reaction, and these compounds will remain in a system.

[0013] Using the resin which has a polymerization nature group also in a solder resist is performed widely. The constituent using the resin etc. which denaturalized with the polymerization nature compound which has a hydroxyl group to the resin in which the typical thing denaturalized novolak type epoxy resin of the statement to JP,1-54390,B etc., and the resin which has an anhydride of a statement in JP,2-23351,A public relations, etc. are indicated. However, since these have an epoxy compound further as a thermosetting component fundamentally, temporal stability is insufficient.

[0014] The application to the example of a constituent and light filter using an addition of the compound which has the polymer and acrylyl group (meta) which have a carboxyl group, and an isocyanate group in JP,2000-105456,A, the No. 250217 gazette, and the No. 298339 gazette is indicated. However, in order to secure hardenability also in this case, in resin, an epoxy resin is required as an epoxy group or an addition ingredient, and temporal stability is inferior.

[0015] The example which does not use the above thermosetting components is also indicated to these. The coloring paste for light filters using the resin which has a carboxyl group and an acrylyl group (meta), for example in the Patent Registration No. 3120476 gazette, and contains styrene as a copolymer component when its attention is first paid to the kind of the polymerization nature group, The resin which has a carboxyl group, a cinnamoyl group, etc. is indicated by JP,9-80225,A. The photosensitive resin composition for light filters using the resin which has an acrylyl group and a carboxyl group is indicated by JP,2000-154207,A. Although the solder resist which contains in a side chain the linear macromolecule which has a double bond is indicated by JP,60-112035,A, it is indicated also in this case that a desirable thing is an acrylyl group (meta).

[0016] The example of the photosensitive resin composition using the resin which has reactant groups, such as an azido group, cinnamic acid ester, CULCON, still BAZORIUMU, and styryl kino RIUMU, is indicated by JP,49-12703,A and JP,63-41923,B JP,1-7849,B in addition to this.

[0017] However, when such conventional technologies are seen by the kind of polymerization sexual response group, since the most typical (meta) acrylyl group has high polymerization nature, while it has the problem of

being easy to react at the time of composition, there is a problem that the hardenability of the case where it introduces into resin is still insufficient. In cinnamic acid ester, CULCON, still BAZORIUMU, and styryl kine RIJUMU, since reactivity is insufficient, sensitivity is low, and moreover, hardness or chemical resistance even with after [sufficient] hardening are not obtained. An azido group has a manufacturing problem of the explosivity.

[0018] If its attention is paid to a synthetic method, the photosensitive resin composition using the resin which made acrylic acid and the copolymer of the acrylate which has a specific ring structure (meta) add the compound which has an epoxy group and a polymerization nature group to JP,1-19572,A (meta) is indicated. The photosensitive recording element and colored image formation material which use the reactant of glycidyl (meta) acrylate for an acrylic acid copolymer (meta) are indicated by JP,63-40141,A public relations, JP,4-194941,A public relations, etc. The photosensitive resin composition using the resin which made the compound which has a hydroxyl group and a polymerization nature group add to the resin which has an anhydride ring is indicated by JP,59-220731,A, JP,62-285903,A public relations, JP,2001-66412,A, JP,2001-66772,A, etc. a maleic acid copolymer — a hydroxyl group and a polymerization nature group (allyl and a cinnamyl group.) (Meta) The example (namely, resin which has a carboxyl group and a polymerization nature group) using the resin to which the compound which has acrylate, or the compound which has an epoxy group and a polymerization nature group (allyl, a cinnamyl group, acrylate (meta)) was made to react is indicated.

[0019] However, in the method of making the compound which has a hydroxyl group and a polymerization nature group adding to an anhydride when its attention is paid to such conventional technologies at a synthetic method, most easily, although a thing possible [composition] and general is a method to which the compound which has a hydroxyl group and an acrylyl group (meta) is made to add. In this case, hardenability is still insufficient as stated previously. Reactivity is insufficient similarly at a cinnamyl group. When it has an allyl group, the most common raw material is allyl alcohol, but this is poison, it is on manufacture and has a problem. There is a problem of the safety of these compound itself in the method of making the compound which has an epoxy group and a polymerization nature group adding to the resin which has a carboxyl group.

[0020] Generally, though the allyl group which cannot be said to be high [polymerization nature] was stable at the time of composition, when this invention persons introduced into resin, they found out excelling in hardenability, especially the hardenability by heating after pattern formation dramatically. The possibility of introduction and resin compoundable in one step are used with high content, without using the compound in which a problem is in safety like allyl alcohol or allyl glycidyl ether about an allyl group.

[0021] JP,50-34444,B of the above-mentioned [description that an allyl group can also be used as a reactant group], JP,52-48521,B, JP,59-220731,A, JP,1-19572,A, JP,2-23351,A, JP,5-281734,A, JP,7-325400,A, JP,8-101505,A, JP,10-90510,A, JP,2000-292615,A, It is indicated to JP,2001-66412,A, JP,2001-66772,A, etc., and there are some the example containing the application to a light filter, light blocking effect paints, and an inorganic pigment are indicated to be. however, also in which gazette, there is in particular nothing that was specified about the feature of the effect of an allyl group, or it is indicated from a viewpoint of polymerization nature that an acrylyl group (meta-) is effective as a reactant group. Sufficient hardenability cannot be acquired even if it uses the resin concretely shown in these gazettes.

[0022] The kind in particular of reactant group is not limited, but the example of the light filter using the resin which has a reactant group is also indicated. For example, although it is JP,6-11831,A, JP,9-269409,A, etc., acrylyl groups do not have a statement in these gazettes as an example (meta) about the allyl group of what is shown. Sufficient hardenability cannot be acquired even if it uses the resin concretely shown in these gazettes.

[0023] The example using the resin which has an allyl group especially in addition to these is also known. The constituent which becomes JP,3-65542,B and JP,5-2140,B from resin, and the polymerization nature monomer and diazo resin which have a carboxyl group, an allyl group, etc. is indicated. However, diazo resin is indispensable in this case, and uses are also printing plate relations and differ from this invention. The photosensitive composition which distributed paints is indicated by JP,8-101498,A by the resin which has a polymerization nature group in a side chain, and there is a description that especially an allyl group is effective in the improvement in sensitivity. However, that use is limited to the planography block even in this case, and there is no statement that an allyl group is effective in the improvement in hardness by bake.

[0024] The example of the negative resist using the resin which has an allyl group and a hydroxyl group in a side chain is indicated by both JP,62-48819,B. There is a statement that etching-proof nature improves by bake. However, there is no statement about the hardness of a picture or relaxation of baking conditions which is indicated that etching-proof nature is insufficient only by the allyl group in this case, and was obtained. There is also no statement about alkaline development.

[0025] In JP,3-71705,B, the photosensitive resin composition using the resin which makes methacrylic acid dimethylallyl a constitutional unit is indicated. However, by extracting a specific low molecule ingredient, this forms a refractive-index-distribution pattern and differs from this invention. The constituent which becomes JP,5-84894,A from the resin which has an allyl group, aromatic aldehyde, or an aromatic ketone compound is indicated. However, the pattern which has refractive index difference and relief by removing aromatic aldehyde or an aromatic ketone compound by decompression treatment etc. in this case is formed, and it differs from this

invention.

[0026] Thus, sufficient exposure sensitivity which can be used suitably for a photosensitive resin composition especially a light filter, a mask material, etc., A constituent and a transfer material with which it is simultaneously satisfied of the demand that the heating conditions taken to have image formation nature, such as alkali development property and resolution, and for temporal stability and hardenability to be excellent, especially to excel in various kinds of tolerance after hardening, and to give this tolerance are mild are not known.

[0027]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was devised [making the performance improvement of the conventional material, and] by the 1st purpose in view of these situations. That is, it has sufficient exposure sensitivity for image formation, and development is possible at about pH ten weak alkaline aqueous solution, and it is high-resolution, and aims at providing the photosensitive resin composition which is excellent in various kinds of tolerance, such as hardness of the obtained colored image, chemical resistance, and damage resistance. It aims at providing the photosensitive resin composition in which sufficient tolerance grant is possible, even if it reduces the afterbaking temperature at the time of giving such tolerance.

[0028] It is in the 2nd purpose of this invention providing the photosensitive resin layer transfer material with which it is [that the coating article which was rich in usable flexibility with the replica method can manufacture] satisfied of the aforementioned characteristic.

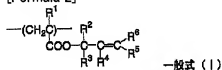
[0029] The 3rd purpose of this invention is to provide the light filter manufactured by the manufacturing method and this method of forming colored images, such as a light filter and a charge of a photomask material, using these photosensitive resin compositions, and a photo mask.

[0030]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly for these problem solving, we found out that these problems could be solved by using the following constituent, and resulted in this application.

<1> A monomer which has (1) alkali-solubility binder and two or more (2) ethylenic unsaturated double bonds at least, or oligomer, (3) They are a photopolymerization initiator or a photopolymerization initiator system, and a coloring photosensitive resin composition containing (4) colorant, A coloring photosensitive resin composition, wherein the above-mentioned alkali solubility binder is a copolymer which has a structural unit which has a carboxyl group at least, and a structural unit shown by following general formula (I).

[Formula 2]



[R¹ expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R² - R⁶ express the alkyl group, the aryl group, halogen atom, and cyano group which may have a hydrogen atom or a substituent independently, respectively.]

<2> -- the structural unit to which said alkali solubility binder is indicated to be 10-40-mol % by general formula (I) in the structural unit which has a carboxyl group at least -- 20-90-mol % -- a coloring photosensitive resin composition given in the above <1> which is a copolymer which it has.

<3> Coloring photosensitive resin composition given in the above <1> which contains an alkali solubility binder which does not have an unsaturated double bond of polymerization nature in a side chain as said alkali solubility binder.

<4> Said copolymer A copolymer of (1) (meta) acrylic acid and allyl (meta) acrylate, Or (2) (meta) acrylic acid, allyl (meta) acrylate, alkyl, aryl, or a coloring photosensitive resin composition given in the above <1> which is a copolymer of aralkyl (meta) acrylate.

<5> Coloring photosensitive resin composition given in the above <1> in which said photopolymerization initiator is halogenated hydrocarbon which has a triazine skeleton, halogenated hydrocarbon which has an oxadiazole skeleton, hexaaryl biimidazole, a titanocene derivative, or a phenyl acridine derivative.

<6> Coloring photosensitive resin composition given in either of above-mentioned <1>- <5> in which said colorant is an organic color.

<7> Coloring photosensitive resin composition given in the above <6> characterized by using together at least some alkali solubility binders of a statement to either of above-mentioned <1>- <4> as a carrier fluid object when distributing said paints.

<8> Coloring photosensitive resin composition given in either of above-mentioned <1>- <7>, wherein said colorant has absorption in an ultraviolet region.

A photopolymer transfer material providing at least a layer which becomes either of above-mentioned <1>- <8> from a coloring photosensitive resin composition of a statement on <9> temporary support.

<10> Photopolymer transfer material given in the above <9> which provided an alkali solubility thermoplastic resin layer further between layers which consist of said temporary support and said coloring photosensitive resin

composition.

<11> Photopolymer transfer material given in the above <9> which provided an alkali solubility thermoplastic resin layer and an interlayer further at this order between layers which consist of said temporary support and said coloring photosensitive resin composition.

An image formation method including a process of providing a layer which becomes either of above-mentioned <1>- <8> from a coloring photosensitive resin composition of a statement at least on <12> transparent substrates, and a process of pattern exposure and alkaline development.

<13> Image formation method given in the above <12> for which a layer which consists of said coloring photosensitive resin composition transfers a layer of a photopolymer transfer material of a statement which consists of a coloring photosensitive resin composition at least to either of above-mentioned <9>- <11>.

<14> Image formation method given in the above <12> or <13> which includes a heating process further after said alkaline development process.

<15> Light filter manufacturing method characterized by repeating an image formation method of a statement to either of above-mentioned <12>- <14> using a layer which consists of said two or more coloring photosensitive resin compositions of different hue.

A photomask manufacturing method given in either of above-mentioned <12>- <14> performing said pattern exposure to <16> above <8> by a near-ultraviolet light thru/ or visible light using a layer which consists of a photosensitive resin composition containing colorant of a statement.

A photomask manufacturing method given in the above <16> whose absorbance of said photosensitive resin layer in a near-ultraviolet light thru/ or a light range at the time of forming <17> pictures is smaller than an absorbance of a photo mask in an ultraviolet region at the time of using as a photo mask.

Further a defective part of a photo mask formed with <18> above to a white omission defective part of (1) Kurobe, containing a coloring matter which has absorption in an ultraviolet region, and providing a photosensitive resin layer in which image formation is possible by a near-ultraviolet light thru/ or visible light, exposing, and developing negatives — a photomask manufacturing method given in the above <16> or <17> which restores by laser abrasion to a defective part of (2) white parts.

<19> Photomask manufacturing method given in either of above-mentioned <16>- <18> to which said exposure process is performed by laser beam of a near-ultraviolet light thru/ or visible light.

A light filter obtaining by attaching and providing a layer which becomes either of above-mentioned <1>- <8> from a coloring photosensitive resin composition of a statement at least in two or more layers of different hue, performing pattern exposure and alkaline development, and forming a multi-colored picture image on <20> transparent substrates.

<21> Light filter given in the above <20> for which a layer which consists of said coloring photosensitive resin composition transfers a layer of a photopolymer transfer material of a statement which consists of a coloring photosensitive resin composition at least to either of above-mentioned <9>- <11>.

<22> Light filter given in the above <20> or <21> produced by heat-treating further and forming a multi-colored picture image after said alkaline development.

A photo mask which providing a layer which consists of a photosensitive resin composition which contains colorant of a statement in the above <8> on <23> transparent substrates, performing pattern exposure by a near-ultraviolet light thru/ or visible light, performing alkaline development, and obtaining by forming a picture.

<24> Photo mask given in the above <23> for which a layer which consists of said photosensitive resin composition transfers a layer of a photopolymer transfer material of a statement which consists of photosensitive resin compositions at least to either of above-mentioned <9>- <11>.

<25> Photo mask given in the above <23> or <24> produced by heat-treating further and forming a picture after said alkaline development.

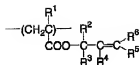
[0031]

[Embodiment of the Invention] At least the coloring photosensitive resin composition of this invention (1) alkali-solubility binder, (2) The monomer which has two or more ethylenic unsaturated double bonds, or oligomer, (3) It is characterized by being a photopolymerization initiator or a photopolymerization initiator system, and a coloring photosensitive resin composition containing (4) colorant, and the above-mentioned alkali solubility binder being a copolymer which has at least a structural unit which has a carboxyl group, and a structural unit shown by following general formula (I). Hereafter, this invention is explained in detail.

[0032] (Alkali solubility binder) The copolymer of this invention which makes the main ingredients of said alkali solubility binder is a copolymer which has at least a structural unit which has a carboxyl group, and a structural unit shown by following general formula (I).

[0033]

[Formula 3]

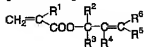


一般式 (1)

[0034] Such a copolymer is obtained by carrying out copolymerization of the monomer of copolymerizable others to these by a publicly known method the polymerization nature monomer which has a carboxyl group, for example, the monomer shown with a following formula (2), and if needed.

[0035]

[Formula 4]



式 (2)

R^1 expresses a hydrogen atom or a methyl group among an upper type, and $\text{R}^2 - \text{R}^6$ express the alkyl group, the aryl group, halogen atom, and cyano group which may have a hydrogen atom or a substituent independently, respectively.

[0036] As a polymerization nature monomer which has said carboxyl group, acrylic acid, vinylbenzoic acid, maleic acid, itaconic acid, crotonic acid, cinnamic acid, an acrylic acid dimer, etc. are mentioned, for example (meta). The addition reaction thing of the monomer and a cyclic anhydride like a maleic anhydride or phthalic anhydride which have hydroxyl groups, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, can also be used. An anhydride monomer like a maleic anhydride and itaconic acid anhydride can also be used as a precursor of carboxylic acid. The point of polymerization nature or a raw material price to especially acrylic acid (meta) is preferred also in these.

[0037] As a monomer shown by said formula (2), allyl (meta) acrylate, 3-Krol 2-propenyl (meta) acrylate, 3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(hydroxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(2,4-dihydroxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(3,4,5-trihydroxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(3,4-dihydroxy-5-methoxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(2-hydroxy-4-methylphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(4-methoxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(4-ethoxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(2-methoxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(3-methoxy-4-propoxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(3-methoxy-4-benzyloxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(3-(3'-methoxyphenyl)-4-benzyloxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(4-methylphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate;

[0038] 3-phenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3,3-[di-(2,4,6-trimethylphenyl)]-2-propenyl (meta) acrylate, 3-phenyl-3-(4-methylphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3,3-diphenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(2-KURORU phenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(3-KURORU phenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(4-KURORU phenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(2,4-dichlorophenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(2-bromophenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-bromophenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 3-Krol 3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(4-nitrophenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(2-nitrophenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(3-nitrophenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 2-methyl-3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 2-methyl-3-(4-KURORU phenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 2-methyl-3-(4-nitrophenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 2-methyl-3-(4-aminophenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 2-methyl-3,3-diphenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 2-ethyl-1,3-diphenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 2-ethoxymethylene-3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 2-methyl-3-(4-methoxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 2,3-diphenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1,2,3-triphenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 2,3,3-triphenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1,3-diphenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1-(4-methylphenyl)-3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1-phenyl-3-(4-methylphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 1-phenyl-3-(4-methoxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 1-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1,3-JI (4-KURORU phenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 1-(4-bromophenyl)-3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate;

[0039] 1-phenyl-3-(4-nitrophenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 1,3-JI (2-nitrophenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 1-(4-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1-phenyl-3-(4-dimethylaminophenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 1,1-JI (4-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1,1,3-triphenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1,1,3,3-tetraphenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1-(4-methylphenyl)-3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1,2-diphenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1-phenyl-2-methyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1-cyclohexyl-2-propenyl (meta) acrylate, 2-benzyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1,1-JI (4-KURORU phenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 1-cyano 2-propenyl (meta) acrylate, 3-anilino 2-propenyl (meta) acrylate, 3-(2-methylphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-(2,4-dimethylphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 1-(2-cull BETOKISHI isopropyl)-3-methyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1-(1-cull

BETOKISHI isopropyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 1-(1-cull BETOKISHI ethyl)-3-methyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1-Calve *****- 3-Krol 3-methyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1-cull BETOKISHI methylene-3-methyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1-cyano 3-methyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1-cyclohexyl-3-(2-hydroxy cyclohexyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 3-cyclopentyl 2-propenyl (meta) acrylate;

[0040]3-furil 2-propenyl (meta) acrylate, 3-Krol 2-propenyl (meta) acrylate, 3-bromine 2-propenyl (meta) acrylate, 2-methyl-3-Krol 2-propenyl (meta) acrylate, 2-methyl-3-bromine 2-propenyl (meta) acrylate, 2-Krol 3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 2-bromine 3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 2-bromine 3-(4-nitrophenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 2-fluoro-3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 2-fluoro-3-(4-methoxyphenyl)-2-propenyl (meta) acrylate, 2-cyano 3-phenyl-2-propenyl (meta) acrylate, 2-Krol 2-propenyl (meta) acrylate, 2-bromine 2-propenyl (meta) acrylate, 2-Krol 3,3-difluoro-2-propenyl (meta-) acrylate, 2-fluoro-3-Krol 2-propenyl (meta-) acrylate, and 2,3 - a jib - *****- 2-propenyl (meta-) acrylate, 2-Krol 3-methyl-2-propenyl (meta) acrylate, 1,1-dimethyl- 2-propenyl (meta) acrylate, 2-pentenyl (meta) acrylate, 2-hexenyl (meta) acrylate, 2-heptenyl (meta) acrylate, etc. are mentioned. A point of hardenability or a raw material price to especially allyl (meta) acrylate is preferred also in these.

[0041]As a monomer of others in which these structural units and copolymerization are possible, For example, acrylic-acid-alkyl-ester (meta) [(meta), for example, methyl acrylate, (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta) propyl, acrylic acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic acid n-butyl, isobutyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) t-butyl, (Meta)], such as acrylic acid (meta) (C₁-C₁₈) alkyl ester, such as acrylic acid hexyl, acrylic acid (meta)

octyl, 2-ethylhexyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) lauryl, and acrylic acid (meta) stearyl;
[0042](Meta) Acrylic acid cycloalkyl ester [(meta) acrylic acid cyclohexyl] etc., (meta-) acrylic acid aryl ester [(meta-) acrylic acid phenyl] etc., aralkyl ester [(meta-) acrylic acid benzyl] etc., and substitution (meta-) acrylic-acid-alkyl-ester [— for example, Dimethylaminoethyl (meta) acrylate, diethylaminoethyl (meta) acrylate,], such as dimethylaminopropyl (meta-) acrylate and diethylamino propyl (meta-) acrylate, and AKURI (meta-) amide [— for example, (meta-)], such as acrylamide, dimethyl(meta-) acrylamide, isopropyl(meta-) acrylamide, and t-butyl (meta-) acrylamide, and substitution (meta-) AKURI amide [— for example, (Meta)], such as acryloyl morpholine and dimethylaminopropyl(meta) acrylamide, Aromatic vinyl [styrene, vinyltoluene, alpha-methylstyrene], etc. Heterocycle vinyl [vinylimidazole, vinylpyridine], etc. vinyl ester [vinyl acetate, vinyl propionate, BASA tic acid vinyl], etc. N-vinylamide [N-vinyl pyrrolidone, N-vinylformamide,], such as N-vinylacetamide, allyl ester [allyl acetate] etc., a containing halogen monomer [vinylidene chloride, VCM/PVC], etc., vinyl cyanide [(meta) acrylonitrile] etc., and olefins [ethylene, propylene], etc. are mentioned.

[0043]among these — also coming out — acrylic-acid-alkyl-ester [from (meta-) viewpoints of copolymeric / the /, the solvent solubility of a polymer to generate, the film production nature of a film obtained, etc.] [— for example, (Meta) Methyl acrylate, ethyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) propyl, (Meta) Acrylic acid isopropyl, acrylic acid (meta) n-butyl, (Meta) Isobutyl acrylate, acrylic acid (meta) t-butyl, acrylic acid (meta) hexyl, (Meta)] and acrylic acid (meta) cycloalkyl ester [(meta) acrylic acid cyclohexyl] etc., such as acrylic acid octyl and 2-ethylhexyl acrylate (meta), especially aralkyl ester [(meta) acrylic acid benzyl] etc., etc. are preferred. These are copolymerizable and also one sort or two sorts or more of combination may be sufficient as an ingredient.

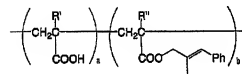
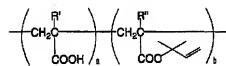
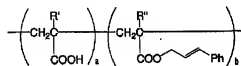
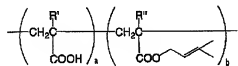
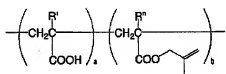
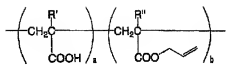
[0044]10-40-mol% of a unit in which a copolymerization composition ratio of each of these ingredients has a carboxyl group is desirable, is still more desirable, and is desirable. [especially 20-35 mol% of] [15-35-mol% of] When development nature may be less than [10 mol %] insufficient for a unit which has this carboxyl group and it exceeds 40-mol %, the developing solution tolerance of a picture part may fall. 20-90-mol% of a structural unit shown by general formula (I) is desirable, is still more desirable, and is desirable. [especially 25-85 mol% of] [20-85-mol% of] When hardenability may be less than [20 mol %] insufficient for a structural unit shown by general formula (I) and it exceeds 90-mol %, development nature may fall.

[0045]As for weight average molecular weight of a copolymer of this invention, 5000-200,000 are preferred, 10,000-100,000 are still more preferred, and 12,000-especially 80,000 are preferred. When this weight average molecular weight may lack in the production aptitude of a copolymer by less than 5000 and exceeds 200,000, development nature may fall.

[0046]As an example of a copolymer of this invention, the following is mentioned, for example. However, this invention is not limited to these illustration compounds.

[0047]

[Formula 5]



[0048]

[Formula 6]

[0050] Such a copolymer is obtained by carrying out copolymerization of the monomer which carries out considerable, respectively in accordance with a conventional method by a publicly known method. For example, it is obtained by dissolving these monomers into a suitable solvent, adding a radical polymerization initiator here, and making it polymerize in a solution.

[0051] Although it can choose arbitrarily as an example of the suitable solvent for [above-mentioned] copolymerization according to the solubility of the monomer to be used and the copolymer to generate. For example, methanol, ethanol, propanol, isopropanol, 1-methoxy-2-propanol, acetone, methyl ethyl ketone, Methyl isobutyl ketone, methoxy propyl acetate, ethyl lactate, ethyl acetate, acetonitrile, a tetrahydrofuran, dimethylformamide, chloroform, toluene, these mixtures, etc. can be used. Azo like 2,2'-azobis (isobutyronitrile) (azobisisobutyronitrile) and 2,2'-azobis (2,4'-dimethylvaleronitrile) as a polymerization initiator, a peroxide system like benzoyl peroxide, persulfate, etc. can be used.

[0052] A chain transfer agent publicly known for adjustment of a molecular weight can also be used suitably. In order to inhibit a reaction of an allyl group at the time of a polymerization, it is also required to adjust appropriately polymerization concentration, the amount of initiators, a chain transfer agent, polymerization temperature, etc. For example, as polymerization concentration, 5 - 50 mass % is preferred, and 10 - 40 mass % is still more preferred.

[0053] It is a range which does not spoil the characteristic made into the purpose of this invention other than an above-mentioned copolymer as an alkali solubility binder, and a publicly known alkali solubility binder which does not include a reactant unsaturated double bond in a side chain can also be used together.

[0054] A polymer which does not include a reactant unsaturated double bond in such a side chain, In an alkaline development type photopolymer system, it is generally used. For example, a copolymer of one or more sorts of monomers etc. which are chosen from one or more sorts and (meta) acrylic ester of a polymerization nature monomer which has the above-mentioned carboxyl group, AKURI (meta) amide, aromatic vinyl, heterocycle vinyl, and vinyl ester are mentioned. As an example of such a polymer, acrylic acid (meta) / benzyl (meta) acrylate copolymer, acrylic acid (meta) / methyl (meta) acrylate / benzyl (meta) acrylate / 2-ethylhexyl (meta) acrylate copolymer, etc. are mentioned.

[0055] (The monomer / oligomer) which has two or more double bonds next a monomer containing two or more ethylenic unsaturated double bonds, or oligomer is explained. A monomer which has two or more ethylenic unsaturated double bonds, or oligomer does not lose solubility over an alkaline aqueous solution of the aforementioned copolymer, but polymerizes by receiving radiation, and decreases solubility over an alkaline aqueous solution of a coat with a copolymer. For example, it has the chemical structure of a monomer, a prepolymer, i.e., a dimer, a trimer and oligomer or those mixtures, those copolymers, etc. As an example of a monomer and its copolymer unsaturated carboxylic acid. Ester species of (for example, acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, crotonic acid, isocrotonic acid, maleic acid, etc.), and an aliphatic polyalcohol compound, an amide compound of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic polyamine compound, etc. are mentioned.

[0056] As an example of a monomer which consists of ester species of an aliphatic polyalcohol compound and unsaturated carboxylic acid. As acrylic ester, ethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, tetramethylene glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, TORIMECHI roll pro pantry (acryloyloxypropyl) E 1 Tell, Trimethylol triacrylate, hexanediol diacrylate, 1,4-cyclohexanediol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, pentaerythritol diacrylate — and, [pentaerythritol doria] Pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol diacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate and sorbitol — doria — KURIRETO, sorbitol tetraacrylate, sorbitol pentaacrylate, sorbitol hexa acrylate, and Tori (acryloyloxyethyl) isocyanurate. Polyester-acrylates oligomer etc. are mentioned.

[0057] As methacrylic acid ester, tetramethylene glycol dimethacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, Trimethylolpropanetrimethacrylate, trimethylethane trimethacrylate, Ethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate, Hexanedioldimethacrylate, pentaerythritol dimethacrylate, Pentaerythritol trimethacrylate, pentaerythritol tetra methacrylate, dipentaerythritol dimethacrylate, dipentaerythritol hexamethacrylate, sorbitol trimethacrylate, sorbitol tetra methacrylate, a screw [p-(3-metacryloxy 2-hydroxypropoxy) phenyl] Dimethylmethane, a screw [p-(methacrylic oxyethoxy) phenyl] Dimethylmethane etc. are mentioned.

[0058] As itaconic acid ester species, ethylene GURIKORUJI itaconate, Propylene glycol JIITAKONETO, 1,3-butane JIORUJI itaconate, 1,4-butane JIORUJI itaconate, tetramethylene glycol JIITAKONETO, penta ERISURI Tursi itaconate, sorbitol tetra itaconate, etc. are mentioned.

[0059] As crotonic acid ester, there are ethylene GURIKORUJI crotonate, tetramethylene glycol JIKUROTONETO, penta ERISURI Tursi crotonate, sorbitol TETORAJI crotonate, etc. As isocrotonic acid ester, ethylene glycol JIISO crotonate, pentaerythritol JIISO crotonate, sorbitoltetraiso crotonate, etc. are mentioned.

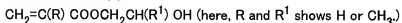
[0060] As ester maleate, an ethylene Glico RUJIMA rate, triethylene glycol JIMARETO, penta ERISURI Tursi malate, sorbitol tetra malate, etc. are mentioned. A mixture of the above-mentioned ester species monomer can also be used.

[0061] As an example of a monomer which consists of an amide compound of an aliphatic polyamine compound

and unsaturated carboxylic acid, Methylenebis acrylamide, methylenebis methacrylamide, 1,6-hexamethylene bis-acrylamide, 1,6-hexamethylene bis-methacrylamide, diethylenetriaminetrisacrylamide, xylene screw acrylamide, xylene screw methacrylamide, etc. are mentioned.

[0062] To a polyisocyanate compound which has two or more isocyanate groups as other examples in one molecule indicated in JP,48-41708,B. A vinyl urethane compound containing two or more polymerization nature vinyl groups, etc. are raised into one molecule to which a vinyl monomer containing a hydroxyl group shown by the following general formula (5) was made to add.

General formula (5)



[0063] Urethane acrylate which is indicated to JP,51-37193,A. Polyester acrylates which are indicated in JP,48-64183,A, JP,49-43191,B, and JP,52-30490,B each gazette. Acrylate and methacrylate of many organic functions, such as epoxy acrylate which made acrylic acid (meta) react to an epoxy resin, can be mentioned. Japanese adhesion association magazine vol.20, No.7, and a thing currently introduced to 300-308 pages (1984) as a photoresist monomer and oligomer can also be used. A compound which has these at least one ethylenic unsaturated bond and in which addition condensation is possible can be used combining independent or two kinds or more. In addition — these amount used receives total solids of a constituent — five to 70 mass % — it is ten to 60 mass % preferably, and is 30 to 50 mass % especially preferably. When there are things (solvent resistance etc.) character of an insulating picture in which the amount of this [used] is obtained by less than 5 mass % is [things] inferior and 70 mass % is exceeded, a coat of a photosensitive composition may be too soft, it may be dealt with, and a sex may be inferior.

[0064] (A photopolymerization initiator, a photopolymerization initiator system) A photopolymerization initiator or photopolymerization initiator systems (combination, such as combination of a photopolymerization initiator, a photopolymerization initiator, a sensitizer etc.) are explained below. A photopolymerization initiator is a compound which can start substantially photopolymerization of a copolymer which has a monomer containing the two or more aforementioned ethylenic unsaturated double bonds or oligomer, said structural unit that has a carboxyl group at least, and a structural unit shown by general formula (I). It is useable, and if all compounds that have the capability to start a polymerization of said ethylenic unsaturated bond, as such a photopolymerization initiator have photosensitivity especially to a beam of light of an ultraviolet region, they can be used conveniently. A photopolymerization initiator of this invention may be an active agent which produces a sensitizer by which optical pumping was carried out, and a certain operation, and generates an activity radical. As a photopolymerization initiator preferably used by this invention, For example, halogenated hydrocarbon which has a triazine skeleton, a halogenated hydrocarbon compound which has an oxadiazole skeleton, A phenyl acridine derivative, a ketone compound, a ketoxime compound, organic peroxide, a thio compound, hexaaryl biimidazole, aromatic onium salt, ketoxime ether, a titanocene system compound, etc. can be mentioned.

[0065] As a halogenated hydrocarbon compound which has a triazine skeleton, For example, Wakabayashi work, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, a compound of 2924 (1969) statements, For example, 2-phenyl 4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(p-KURORU phenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(p-tolyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(p-methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(2' and 4'-dichloro phenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2,4,6-tris(trichloromethyl)-s-triazine, 2-methyl-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-n-nonyl-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(alpha, alpha, beta-TORIKURORU ethyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, etc. are mentioned.

[0066] In addition, a compound given in the British JP,1388492,B specification. For example, 2-styryl 4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(p-methyl styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(p-methoxy styryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(p-methoxy styryl)-4-amino-6-trichloromethyl s-triazine etc., A compound given in JP,53-133428,A, for example, 2-(4-methoxy-naphtho 1-yl)-4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2-(4-ethoxy-naphtho 1-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-[4-(2-ethoxyethyl)-naphtho 1-yl]-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(4,7-dimethoxy-naphtho 1-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(acenaphtho 5-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine etc., A compound given in the Germany patent No. 3337024 specification, for example, 2-(4-styryl phenyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(4-p-methoxy styryl phenyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(1-naphthyl vinylenephenyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-chloro styryl phenyl-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(4-thiophene 2-vinylenephenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(4-thiophene 3-vinylenephenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(4-franc 2-vinylenephenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(4-benzofuran-2-vinylenephenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine can be mentioned.

[0067] J. Org. Chem.:29 by F.C.Schaefer etc., a compound of 1527 (1964) statements, For example, 2-methyl-4,6-bis(tribromomethyl)-s-triazine, 2,4,6-tris(tribromomethyl)-s-triazine, 2,4,6-tris(dibromomethyl)-s-triazine, 2-amino-4-methyl-6-tribromomethyl s-triazine, 2-methoxy-4-methyl-6-trichloromethyl s-triazine, etc. can be mentioned.

[0068] A compound, for example, 2-(4-phenylacetylene phenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, given in JP,62-

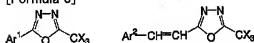
58241,A, 2-(4-naphthyl 1-acetylene phenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(4-p-tolyl acetylene phenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(4-p-methoxyphenyl acetylene phenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(4-p-isopropyl phenylacetylene phenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine and 2-(4-p-ethyl phenylacetylene phenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine can be mentioned.

[0069]A compound, for example, 2-(4-trifluoro methylphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, given in JP.5-281 728,A, 2-(2,6-difluorophenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-(2,6-dichlorophenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine and 2-(2,6-dibromophenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine can be mentioned. 2-[4-(N,N-dicarboethoxy methylamino)-3-bromophenyl]-s-triazine given in JP.5-34920,A is mentioned.

[0070]As a halogenated hydrocarbon compound which has an oxadiazole skeleton, a compound of a statement is mentioned, for example to JP,2000-39712,A etc. The following compound etc. are more specifically mentioned.

[0071]

[Formula 8]

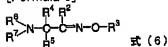


[Ar¹ and Ar² show among a formula an aromatic ring which may have a substituent, respectively, and X shows a halogen atom.]

[0072]As a ketoxime compound suitably used by this invention, a compound shown with a following formula (6) can be mentioned.

[0073]

[Formula 9]



[0074][R² and R³ express among a formula the hydrocarbon group which may be the same or different, may have a substituent, and may have an unsaturated bond, or a heterocycle group. R⁴ and R⁵ are the same or different, and express the hydrocarbon group, the heterocycle group, the hydroxyl, the substitution oxy group, sulfinhydril group, and substitution thio group which may have a hydrogen atom or a substituent and may have an unsaturated bond. It combines with each other, and R⁴ and R⁵ form a ring, and express the alkylene group of the carbon numbers 2-8 which may contain -O-, -NR⁶-, -O-CO-, -NH-CO-, -S-, and/or -SO₂- in the connection main chain of a ring. R⁶ and R⁷ express a hydrogen atom, the hydrocarbon group which may have a substituent and may be *** (ing) the unsaturated bond, or a substitution carbonyl group.]

[0075]As a concrete compound, p-methoxyphenyl 2-N,N-dimethylaminopropyl ketone oxime O-allyl ether, p-methylthio phenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-allyl ether, p-methylthio phenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-benzyl ether, p-methylthio phenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-n-butyl ether, p-morpholinophenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-allyl ether, p-methoxyphenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-n-dodecylether, p-methylthio phenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-methoxyethoxy ethyl ether, p-methylthio phenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-p-carbomethoxybenzyl ether, p-methylthio phenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-carbomethoxymethyl ether, p-methylthio phenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-ethoxycarbonylmethyl ether, p-methylthio phenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-4-butoxycarbonylbuthyl ether, p-methylthio phenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-2-ethoxycarbonylethyl ether, p-Methylthio phenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-carbomethoxy-3-propenyl ether, Although p-methylthio phenyl 2-morpholino propyl ketone oxime O-benzoyloxycarbonyl methyl ether can be mentioned, it is not limited to this.

[0076]As hexaaryl biimidazole used for this invention, 2,2'-bis(o-chlorophenyl)-4,4' and 5,5'-tetraphenyl biimidazole, 2,2'-bis(o-bromophenyl)-4,4' and 5,5'-tetraphenyl biimidazole, 2,2'-bis(o,p-dichlorophenyl)-4,4' and 5,5'-tetraphenyl biimidazole, 2,2'-bis(o-chlorophenyl)-4,4' and 5,5'-tetra (m-methoxyphenyl) biimidazole, 2,2'-bis(o,o'-dichlorophenyl)-4,4' and 5,5'-tetraphenyl biimidazole, 2,2'-bis(o-nitrophenyl)-4,4' and 5,5'-tetraphenyl biimidazole, 2,2'-bis(o-methylphenyl)-4,4' and 5,5'-tetraphenyl biimidazole, 2,2'-bis(o-trifluoro methylphenyl)-4,4' and 5,5'-tetraphenyl biimidazole etc. are mentioned. These biimidazole is Bull. Chem.Soc. Japan, 33, 565 (1960) and J. Org. Chem. and 36, for example. (16) It is easily compoundable by a method currently indicated by 2262 (1971).

[0077]As ketoxime ester, 3-benzo yloxy imino butan-2-one, 3-acetoxy imino butan-2-one, 3-propionyloxy imino butan-2-one, 2-acetoxy imino pentan-3-one, 2-acetoxyimino-1-phenylpropan-1-one, 2-benzo yloxy imino-1-phenylpropan-1-one, 3-p-tosyl OKISHIIMINO butan-2-one, 2-ethoxycarbonyloxy imino-1-phenylpropan-1-one, etc. are mentioned.

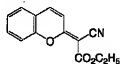
[0078]An initiator of a titanocene system can also be used. If it is a titanocene compound which may generate an activity radical as an example of such a compound when an optical exposure is carried out under coexistence with sensitizing dye, a publicly known compound indicated to JP,59-152396,A and JP,60-151197,A can be chosen suitably, and can be used, for example. Specifically G cyclopentadienyl Ti-di-chloride, Di-cyclopentadienyl Ti-bis-phenyl, di-cyclopentadienyl Ti-bis-2,3,4,5,6-pentafluoro Feni 1-yl, Di-cyclopentadienyl Ti-bis-2,3,5,6-tetrafluoro Feni 1-yl, Di-cyclopentadienyl Ti-bis-2,4,6-trifluoro Feni 1-yl, Di-cyclopentadienyl Ti-bis-2,6-difluoro Feni 1-yl, Di-cyclopentadienyl Ti-bis-2,4-difluoro Feni 1-yl, Di-methylcyclopentadienyl Ti-bis-2,3,4,5,6-pentafluoro Feni 1-yl, Di-methylcyclopentadienyl Ti-bis-2,3,5,6-tetrafluoro Feni 1-yl, Di-methylcyclopentadienyl Ti-bis-2,4-difluoro Feni 1-yl, bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluoro-3-(Pirie 1-yl) phenyl)titanium, etc. can be mentioned.

[0079]In using what has absorption in an ultraviolet region as colorant, as a photopolymerization initiator or a photopolymerization initiation system, Since a laser wavelength of a laser plotter used at the time of image formation, such as a charge of a photomask material, is in a visible portion, use of a photopolymerization initiation system which combined sensitizing dye which absorbs a laser beam, and a polymerization initiator is desirable. As such an example, it is shown, for example in JP,2000-39712,A etc. What is shown below can be mentioned as a concrete compound.

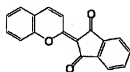
[0080]

[Formula 10]

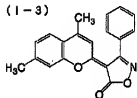
(1-1)



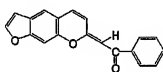
(1-2)



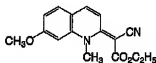
(1-3)



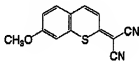
(1-4)



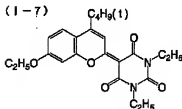
(1-5)



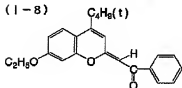
(1-6)



(1-7)



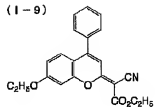
(1-8)



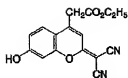
[0081]

[Formula 11]

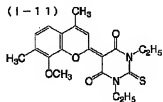
(1-9)



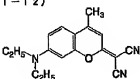
(1-10)



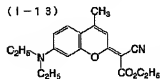
(1-11)



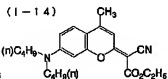
(1-12)



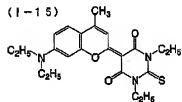
(1-13)



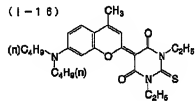
(1-14)



(1-15)



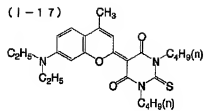
(1-16)



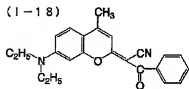
[0082]

[Formula 12]

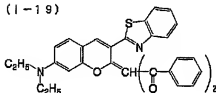
(1-17)



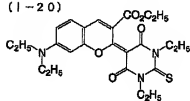
(1-18)



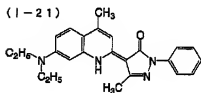
(1-19)



(1-20)



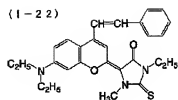
(1-21)



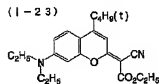
[0083]

[Formula 13]

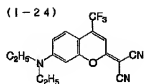
(1-22)



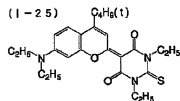
(1-23)



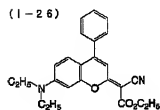
(1-24)



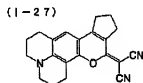
(1-25)



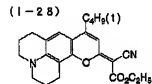
(1-26)



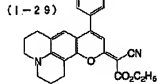
(1-27)



(1-28)



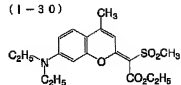
(1-29)



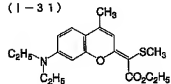
[0084]

[Formula 14]

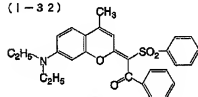
(1-30)



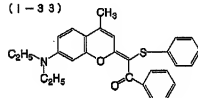
(1-31)



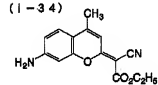
(1-32)



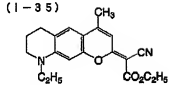
(1-33)



(1-34)



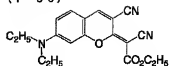
(1-35)



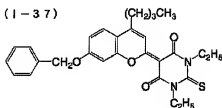
[0085]

[Formula 15]

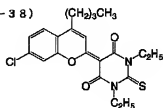
(1-36)



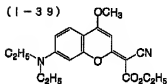
(1-37)



(1-38)



(1-39)



[0086]A system using halogenated hydrocarbon which has especially a triazine skeleton, halogenated hydrocarbon which has an oxadiazole skeleton, hexaaryl biimidazole, and a titanocene system compound is good, and sensitivity, preservability, adhesion to a substrate of a coat, etc. are preferred also in having stated above.

[0087]These photopolymerization initiators can use together and use one or two sorts or more by an independent species. It is also possible to use some compounds together between different species, the amount of these photopolymerization initiators used receives total solids in a constituent — 0.1 to 50 mass % — it is 0.5 to 30 mass % preferably. When image formation within a time [with it] is sometimes difficult when there is less amount of this [used] than 0.1 mass %, and 50 mass % is exceeded, compatibility in a constituent not only becomes difficult, but generally character (chemical resistance etc.) as an insulator layer of a picture acquired may deteriorate. [low photosensitivity and] [practical]

[0088](Colorant) Although organic and inorganic paints, a color, etc. can be used as colorant, it is preferred to use an organic color from viewpoints of the hue, tolerance of a picture, etc. especially. Although a photosensitive resin composition of this invention can also be used for water-white layers, such as a protective layer and an interlayer, it contains colorant and can also form a coloring photosensitive resin layer. As the above-mentioned colorant, they are mentioned by paints and as an example, C. I.PR254 dispersion liquid, C. I.PR177 dispersion liquid, C. I.PR224 dispersion liquid, C. I.PG36 dispersion liquid, C. I.PB15:6 dispersion liquid, C. I.PB60 dispersion liquid, C. I.PG7 dispersion liquid, C. I.PY138 dispersion liquid, C. I.PY139 dispersion liquid, C. I.PY150 dispersion liquid, C. I.PY128 dispersion liquid, C. I.PY185 dispersion liquid, etc. can be mentioned. ** with preferred content of paints (colorant) in a colored photosensitive resin composition being three to 60 mass % — it is five to 50 mass % more preferably.

[0089]As for suitable paints, in especially this invention, it is desirable to use it as dispersion liquid. These dispersion liquid can be prepared by the following methods.

(1) How to make an organic solvent (or vehicle) add and distribute a constituent produced by mixing the above-mentioned paints and a pigment agent beforehand, (2) A method which adds the above-mentioned paints and a pigment agent to an organic solvent (or vehicle) independently, and it is made to distribute, (3) Distribute the above-mentioned paints and a pigment agent to an organic solvent (or vehicle) independently beforehand, After distributing the above-mentioned paints to a method (in this case, only an organic solvent may distribute a pigment agent.) and (4) organic solvents (or vehicle) which mix an obtained dispersing element, it is the method of adding a pigment agent to an obtained dispersing element.

[0090]A portion (binder) which the above-mentioned vehicle refers to a portion of a medium which is distributing paints when a paint is in a liquid state, and is liquefied, combines with the above-mentioned paints, and hardens a coat, and an ingredient (organic solvent) which carries out dissolution dilution of this are included.

[0091]As a dispersion machine used when distributing the above-mentioned paints, there is no restriction in particular, for example, publicly known dispersion machines, such as a kneader, a roll mill, Atra Idah, a super mill, dissolver, a homomixer, and a sand mill, are mentioned.

[0092]In order to use a coloring photopolymer of this invention as a photo mask, colorant which has absorption is used for an ultraviolet region. This is because it is used when a photo mask of this invention carries out pattern exposure of the resist material of ultraviolet photosensitivity. Although it is also possible as colorant in this case to use carbon black independently, for example, it is possible to use combining a color or paints, such as blue, green, red, yellow, or violet. It is also possible to have absorption strong against an ultraviolet region, and to be able to use a blue pigment with small absorption of a wavelength area of laser, for example, a 440-500-nm light range, to expose independently, and to use combining a blue pigment and a yellow pigment to make especially sensitivity higher.

[0093]As an aforementioned blue pigment and a yellow pigment, Victoria pure blue BO (C. I.42595), auramine (C. I.41000), Fat black HB (C. I.26150), mono- light yellow GT (C. I. pigment yellow 12), The permanent yellow GR (C. I. pigment yellow 17), Permanent yellow HR (C. I. pigment yellow 83), The permanent carmine FBB (C. I. pigment red 146), The hosta berm red ESB (C. I. pigment violet 19), the permanent ruby FBH (C. I. pigment red 11) — face — TERU PINKU B SUPURA (C. I. pigment red 81) monas TORARU first blue (C. I. pigment blue 15). The mono- light first black B (C. I. pigment black 1), Carbon, the C.I. pigment red 97, the C.I. pigment red 122, the C.I. pigment red 149, the C.I. pigment red 168, the C.I. pigment red 177, the C.I. pigment red 180, C. I. pigment red 192, C.I. pigment red 215, C.I. pigment green 7, C.I. pigment green 36, C.I. pigment blue 15:1, C.I. pigment blue 15:4, and C.I. pigment blue 15: 6, the C.I. pigment blue 22, the C.I. pigment blue 60, and C.I. pigment blue 64 grade can be mentioned.

[0094]Although content in a photosensitive resin composition (solid content) of a coloring matter is decided in consideration of concentration of a photo mask, sensitivity in the case of photo-mask production, definition, etc. and changes also with kinds of coloring matter, it is generally ten to 50 mass %, and is 15 to 35 mass % more preferably.

[0095]In a charge of a photomask material of this invention, a presentation of a photosensitive resin layer, It is preferred to adjust so that an absorbance of a photosensitive resin layer in a near-ultraviolet light thru/or a light range at the time of producing a photo mask may become smaller than an absorbance of a photo mask in an ultraviolet region at the time of using as a photo mask. If a photo mask is produced using a charge of a photomask material provided with such a photosensitive resin layer, Compared with it, an absorbance of light of near-ultraviolet [which is exposed at the time of photo-mask production] thru/or a visible region an absorbance of an ultraviolet region not only functions enough as a photo mask greatly, but Since it is small, Since there is little absorption of light and light passes enough to the depths of a photosensitive resin layer, and it is not necessary to raise light energy or to carry out an optical exposure for a long time and sensitivity rises, it is desirable. In particular, it is preferred that an absorbance of light of near-ultraviolet thru/or a visible region is 1.5 or less in terms of sensitivity.

[0096]About an example of a charge of a photomask material with a photosensitive resin layer which has this feature, that absorption spectrum is shown in drawing 1. As compared with an absorbance of an ultraviolet region, it turns out that an absorbance of light of near-ultraviolet thru/or a visible region is remarkably low.

[0097]In order to obtain a photosensitive layer which has the characteristic like the above, the extinction characteristic of a coloring matter included in a photosensitive resin layer should just choose what has an absorbance of light of near-ultraviolet thru/or a visible region smaller than an absorbance of an ultraviolet region. For example, the aforementioned blue pigment can use it conveniently. It is also possible by adding an ultraviolet ray absorbent to raise an absorbance of an ultraviolet region.

[0098](Other ingredients) In a coloring photosensitive resin composition of this invention, various kinds of additive agents can be added for the various purpose. As an example of an additive agent, they are a surface-active agent, an adhesion accelerator, a plasticizer, etc. Can use, in order that the above-mentioned surface-active agent may raise coating operability and the smooth nature of a coat obtained, and as the example, For example, BM-1000 (made by BM Chemie), megger fax F142D, Said F172, said F173, said F183, said F178, said F470, said F475, said F476 (above) The Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, Fluorad FC-135, the FC-170C, Fluorad FC-430, the FC-431 (above, Sumitomo 3M make), The Sir chlorofluocarbon S-112, said S-113, said S-131, said S-141, said S-145 (above) A fluorine system or a silicone series surface-active agent marketed with a trade name of the Asahi Glass Co., Ltd. make, SH-28PA, SH-190, SH-93, SZ-6032, SF-8428, DC-57, and DC-190 (above, product made from Toray Industries Silicone) can be used. As for especially the amount of surface-active agent used, it is preferred that five or less mass parts are two or less mass parts to total-solids 100 mass part.

[0099]In order to raise adhesion with a base, an adhesion accelerator can be made to contain as an additive agent. As such an adhesion accelerator, a functionality silane coupling agent can be used conveniently. With a functionality silane coupling agent here A carboxyl group, a methacryloyl group, Mean a silane compound which has reactive substituents, such as an isocyanate group and an epoxy group, and as the example, Trimethoxysilyl benzoic acid, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, Vinyltriacetoxysilane, vinyltrimetoxysilane, gamma-

isocyanatepropyl triethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, etc. can be mentioned. As for especially the desirable amount of adhesion accelerator used, it is preferred that ten or less mass parts are five to 0.05 mass parts to total-solids 100 mass part.

[0100](Preparation of a photosensitive resin composition and a constituent solution) A photosensitive resin composition of this invention, It can prepare by mixing uniformly the aforementioned copolymer, a polymerization nature monomer or oligomer, a photopolymerization initiator or a photopolymerization initiator system, colorant, and an additive agent of others which are contained if needed, and each ingredient is dissolved in an organic solvent and it usually prepares as a constituent solution. As an organic solvent in here, when the dissolution or paints are included for each ingredient, this can be distributed, and what is necessary is just not to react to a constituent.

[0101]As an example of such an organic solvent, ether; ethylene glycol monomethyl ether, such as alcohols; tetrahydrofurans, such as methanol and ethanol, Ethyleneglycol dimethyl ether, ethylene glycol methyl ether, Glycol ether, such as ethylene glycol monoethyl ether; Methyl-cellosolve acetate, Ethylene glycol alkyl ether acetate, such as ethylcellosolve acetate; Diethylene glycol monomethyl ether, Diethylene-glycol diethylether, diethylene glycol dimethyl ether, Diethylene-glycol ethylmethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, Diethylene glycols, such as diethylene-glycol monobutyl ether; Propylene-glycol-methyl-ether acetate, Propylene glycol alkyl ether acetate, such as propylene glycol ethyl ether acetate; Toluene, Aromatic hydrocarbon, such as xylene; Ketone; 2-ethyl hydroxypropionate, such as methyl ethyl ketone, cyclohexanone, and 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, 2-hydroxy-2-methylpropionic acid methyl, 2-hydroxy-2-methylpropionic acid ethyl, 2-hydroxy-ethoxyethyl acetate, hydroxyethyl acetate, and methyl 2-methylbutanoate, Ester species, such as 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxymethyl propionate, 3-ethoxyethyl propionate, ethyl acetate, and butyl acetate, is mentioned. In these, ethylene glycol alkyl ether acetate; 2-ethyl hydroxypropionate, such as glycol ester; ethylcellosolve acetate, such as ethyleneglycol dimethyl ether, Ester species, such as 3-methoxy methyl propionate and 3-ethoxyethyl propionate; diethylene glycols, such as diethylene glycol dimethyl ether, can be used conveniently.

[0102]N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, N-methylformanilide, N-methylacetamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, Dimethyl sulfoxide, benzyl ethyl ether, dihexyl ether, Acetonilacetone, isophorone, caproic acid, caprylic acid, 1-octanol, Retarder thinner, such as 1-nonanol, benzyl alcohol, ethyl acetate, ethyl benzoate, a diethyl oxalate, a diethyl maleate, gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate, and a phenyl cellosolve acetate, can also be added.

[0103]In these, glycol ester, such as ethyleneglycol dimethyl ether. Ethylene glycol alkyl ether acetate, such as ethylcellosolve acetate. Diethylene glycols, such as ester species, such as 2-hydroxypropyneacid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, and 3-ethoxyethyl propionate, and diethylene glycol dimethyl ether, can be conveniently used in respect of the solubility of each ingredient, and the ease of carrying out of formation of a coat. These organic solvents are independent or can be used combining two or more kinds. Use can also be presented with it after filtering a solution of this constituent, for example using a micro barrier filter with an aperture of 0.2 micrometer, etc.

[0104](Method of forming a photosensitive coat) By using a photosensitive resin composition of this invention, a photopolymer coat can be formed, for example on a transparent substrate as follows.

(1) Apply an applying-method-prepared photosensitive resin composition solution to a transparent substrate surface, by usually performing stoving in oven, remove a solvent and form a coat of a photosensitive resin composition. Especially as a coating method of a constituent solution, it is not limited, for example, various kinds of methods, such as a spray method, the roll coat method, a spin coating method, the slit coat method, an extrusion die coating method, the curtain coat method, the die coat method, the wire bar coat method, and the knife coat method, can be adopted. As conditions for prebaking, although it changes with a kind of each ingredient, using rates, etc., they are usually for 30 seconds - a for [15 minutes] grade at 60-110 **.

[0105](2) Carry out spreading desiccation of the photosensitive resin composition solution of this invention on replica method temporary support of a photopolymer transfer material, and carry out lamination transfer of the photosensitive resin layer under heat pressing with a laminating machine etc. on a transparent substrate after forming a photopolymer transfer material. Temperature of a heat crimping roll at the time of transfer is 50 ** - 150 **, and linear pressures at the time of sticking by pressure are conditions with advantageous 5 kg/cm - 25 kg/cm. As for speed of a lamination, the amount of part [for 0.2 m/-] and 4-m/is desirable at a bearer rate. As especially desirable conditions, a linear pressure at the time of sticking by pressure is [10 kg/cm - 15 kg/cm and a bearer rate of heat crimping roll temperature] parts for part [for 1 m/-], and 3-m/at 130 ** - 140 **.

[0106](Pattern formation method to a transparent substrate top) Pattern formation is carried out by carrying out a development to a coat formed as mentioned above using a developing solution, after carrying out an optical exposure via a mask of a predetermined pattern. As a light used here, for example g line (wavelength of 436 nm), i line (wavelength of 365 nm), and an ultrahigh pressure mercury lamp, Ultraviolet rays of continuous state from publicly known light sources, such as xenon light, a carbon arc lamp, and an argon laser, and/or the shape of a luminescent line, Charged particle beams, such as X-rays, such as far ultraviolet rays, such as a KrF excimer

laser, and a synchrotron radiation line, and an electron beam, are mentioned, and ultraviolet rays of 300 nm - the 440-nm field containing g line or i line, and these are mentioned as a desirable thing in these. Light transmittance with a wavelength of not less than 400 nm may use together like a statement a light filter etc. which are 2% or less to JP,6-59119,A.

[0107]Since exposing conditions for image formation, etc. differ about a case where a compound which has absorption is used for an ultraviolet region as colorant, it mentions later in a place of a manufacturing method of a photo mask.

[0108]As a developing solution of the above-mentioned photosensitive resin layer, although thin solution of an alkaline substance is used, what added a little water and organic solvents of miscibility may be used further. as a suitable alkaline substance - alkali metal hydroxide (an example and sodium hydroxide.) A potassium hydrate and alkali metal carbonate (an example, sodium carbonate, potassium carbonate). Alkali metal bicarbonate (an example, sodium bicarbonate, potassium bicarbonate). Alkali metal silicates (an example, a sodium silicate, a potassium silicate). Alkaline metal metasilicates (an example, metasilicic acid sodium, metasilicic acid potassium). Ammonia, ethylamine, n-propylamine, diethylamine, Triethylamine, methyl diethylamine, dimethyl ethanolamine, Triethanolamine, diethanolamine, monoethanolamine, morpholine, tetra alkyl AMMONIUM hydroxide (for example, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide), pyrrole, piperidine, 1, 8-diazabicyclo 5, [4, 0] -7-undecene, 1, 5-diazabicyclo 4, [3, 0] -5-nonane or trisodium phosphate can be mentioned. Concentration of an alkaline substance has 0.01 mass % - preferred 30 mass %, and, as for pH, 8-14 are preferred.

[0109]As the above-mentioned water and a suitable organic solvent with miscibility, Methanol, ethanol, 2-propanol, 1-propanol, butanol, Diacetone alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol mono-n-butyl ether, benzyl alcohol, Acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, epsilon-caprolactone, gamma-butyrolactone, dimethylformamide, dimethylacetamide, hexamethylphosphoramide, ethyl lactate, methyl lactate, epsilon caprolactam, N-methyl pyrrolidone, etc. can be mentioned. Concentration of water and an organic solvent of miscibility has 0.1 mass % - common 30 mass %.

[0110]In a developing solution, a still more publicly known surface-active agent can be added. Concentration of a surface-active agent has 0.01 mass % - preferred 10 mass %. A developing solution can be used also as bath liquid or spray liquid. As a developing method, a liquid peak method, a dipping method, rocking dip coating, a spray method, etc. can be used. In order to remove development SCUM of a non image part, a method of using atomizing pressure at the time of spraying methods, such as grinding against a rotary brush in a developing solution, or grinding against humid sponge, or a developing solution is preferred. Temperature of a developing solution usually has the preferred range of 40 °C from near a room temperature. It is also possible to put in a washing process after a development.

[0111]Rinsing treatment by stream washing is performed as opposed to a thin film patterned after a development. For the purpose of polymerizing further an unreacted ethylenic unsaturated bond which remains in the thin film concerned, After performing processing which irradiates the whole surface with radiation by ultrahigh pressure mercury lamp, an electron beam irradiation device, etc., curing treatment of the thin film concerned is performed by calcinating this thin film with heating apparatus, such as a hot plate and oven. Calcination temperature in this curing treatment is 150-250 °C, for example, and firing time is, for example for 5 to 90 minutes (for [in calcinating on a hot plate, when calcinating in 5 to 30 minutes, and in oven] 30 to 90 minutes). Thus, a thin film excellent in solvent resistance and transparency can be formed on the surface of a substrate.

[0112](Method of producing a photosensitive transfer material) In order to create a photosensitive transfer material using a photosensitive resin composition of this invention, it carries out by coating of a photosensitive resin composition which usually dissolved in a solvent on transparent plastic films (an example is shown in drawing 2). Usually, spreading desiccation of the photosensitive resin layer 22 is directly carried out on the temporary support 21, such as a polyethylene terephthalate (PET) film of 5 micrometers - 30-micrometer thickness, and a photosensitive transfer material of composition of having pasted the protective film 23 together on this photosensitive resin layer by a case can be formed.

[0113](Method of producing a multilayer photosensitive transfer material) On the other hand, a transfer material of multilayered constitution corresponding to a problem which air bubbles generate between a substrate and a photosensitive resin layer is known by Patent Registration 2794242 and JP,10-97061,A at the time of transfer for unevenness of a ground (an example is shown in drawing 3). By for example, method same in having been indicated to JP,10-97061,A. A multilayer photopolymer transfer material which formed the alkali soluble thermoplastic resin layer 32 and the interlayer 33 in temporary support top 31, and it was applied in order of the photosensitive resin layer 34 of this invention on it, and also the protective film 35 laminated on it can also be used conveniently. It may be the two-layer composition which does not contain this interlayer. The above coating solutions were created, and an alkali soluble thermoplastic resin layer and an interlayer were applied on temporary support, and also a photosensitive resin layer is applied by thickness according to the purpose, and is dried. Thickness of a photosensitive resin layer has the preferred range of 0.1-20 micrometers. When this thickness may be able to make only a hardening layer which is inferior in tolerance from less than 0.1 micrometer and it

exceeds 20 micrometers, problems, such as a fall of development nature and an image reproducibility fall, may occur. Thickness of this photosensitive resin layer can be arbitrarily set up according to the necessity for each function within the limits of the above.

[0114]It is preferred to have an alkali soluble thermoplastic resin layer and good detachability as temporary support, and to comprise a flexible substance stably chemically and thermally. Specifically, thin sheets or such laminated material, such as Teflon (R), polyethylene terephthalate, polyethyleneterephthalate, polyarylate, polycarbonate, polyethylene, and polypropylene, are preferred. As for surface treatments, such as glow discharge, in order to acquire good detachability, it is common not to carry out and not to provide undercoat, such as gelatin, either. 5-300 micrometers is suitable for thickness of temporary support, and 10 micrometers - especially 150 micrometers are preferred. At 5 micrometers or less, tensile strength at the time of a lamination may be insufficient for this thickness, it may be extended, and inconvenient wrinkles may enter. If thicker than 300 micrometers, lamination speed may not be raised in order that heat conduction of a heat lamination may be overdue.

[0115]As for resin which constitutes an alkali solubility thermoplastic resin layer, it is preferred that substantial softening temperature is 80 °C or less. Softening temperature as thermoplastic resin of alkali solubility 80 °C or less, A saponification thing of ethylene and an acrylic ester copolymer, a saponification thing of styrene and an acrylic ester copolymer (meta), A saponification thing of vinyltoluene and an acrylic ester copolymer (meta), Saponification things, such as acrylic ester copolymers (meta), such as poly(meta) acrylic ester and (meta) butyl acrylate, and vinyl acetate, although resin chosen one even if small, °C et al., is preferred — "a plastic performance manual" (Japan Plastics Industry Federation.) Softening temperature indicated to work for all Japan plastic-molding industrial joint associations, the Kogyo Chosakai Publishing issue, and October 25, 1968 publication can use a melttable thing for an inner alkaline aqueous solution of organic high polymer about 80 °C or less.

[0116]It is able for softening temperature to add various kinds of plasticizers which have this polymeric material and compatibility in the organic high polymer substance also in a not less than 80 °C organic high polymer substance, and to lower substantial softening temperature to 80 °C or less. In order to adjust adhesive strength with temporary support in these organic high polymer substances, it is possible to add various kinds of polymer, a supercooling substance, an adhesion improving agent, a surface-active agent, a release agent, etc. in the range in which substantial softening temperature does not exceed 80 °C. As an example of a desirable plasticizer, a polypropylene glycol, a polyethylene glycol, Dioctyl phthalate, diheptylphthalate, dibutyl phthalate, tricresyl phosphate, cresyl-diphenyl-phosphate biphenyl diphenyl phosphate, etc. can be mentioned. As for thickness of a thermoplastic resin layer, not less than 6 micrometers is preferred. It becomes difficult to absorb unevenness of a ground of 1 micrometers or more thoroughly as thickness of a thermoplastic resin layer is 5 micrometers or less. About a maximum, about 100 micrometers or less are common from development nature and production aptitude, and about 50 micrometers or less are preferred.

[0117]inconvenient [between the purpose of oxygen interception at the time of exposure, a thermoplastic resin layer, and a photosensitive resin layer] as an interlayer — it is mixed and is provided for the purpose of prevention. It distributes or dissolves in water or an alkaline aqueous solution, and an interlayer shows low oxygen permeability, and just uses a publicly known thing. For example, polyvinyl ether / maleic anhydride polymer given in JP,46-2121,A or JP,56-40824,B, Water soluble salt of carboxy alkylcellulose, and water-soluble cellulose ether. A salt of carboxy alkyl starch, a monohydrate, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone. Various kinds of polyacrylamides, various kinds of water soluble polyamide, water soluble salt of polyacrylic acid, Two or more sorts of these combination can be mentioned to water soluble salt of a group which consists of gelatin, an ethyleneoxide polymer, various kinds of starch, and its prototype, a copolymer of styrene/maleic acid, and a MARENETO resin pan.

[0118]In particular, combination of polyvinyl alcohol and a polyvinyl pyrrolidone is preferred. That [polyvinyl alcohol's] whose saponification value is more than 80 mol % is preferred, content of a polyvinyl pyrrolidone has common 1 - 75 mass % of an oxygen filter layer solid, its 1 - 60 mass % is preferred, and its 10 - 50 mass % is especially preferred. If sufficient adhesive property with a photosensitive resin layer is not acquired but this content exceeds 75 mass % by less than 1 mass %, oxygen interception ability will fall. Thickness of an oxygen filter layer may be dramatically thin, and its 0.5-2 micrometers are especially preferred about 0.1-5 micrometers. When the permeability of oxygen may be too high and this thickness exceeds about 5 micrometers in less than about 0.1 micrometer, time may take too much at the time of development or oxygen filter layer removal. The above-mentioned photosensitive resin layer can be formed on this interlayer, and a multilayer photopolymer transfer material of this invention can be obtained.

[0119]As a protective film, in order to avoid impurity adhesion and damage in the case to storage, it is desirable to provide a thin protective film. Although a protective film is the same as temporary support or may comprise a similar material, it needs to exfoliate easily from a photosensitive resin layer. The smooth nature of a field laminated to a photosensitive resin layer is important, and since it will become the damage to a photosensitive resin layer if there is a projection which is about 0.1 micrometer, it becomes a problem. As a material of such a

protective film, silicone paper, polyolefine, or a poly tetrafluoroethylene sheet is preferred, for example. They are a polypropylene film or a polyethylene film especially preferably. It is desirable especially preferred that it is about 5–100 micrometers, and thickness of a protective film is 7 micrometers – 15 micrometers.

[0120][Light filter] A formation method of a multi-colored picture image (light filter) of this invention is explained below. A light filter of this invention can be manufactured by performing each of following processes one by one for every pixel of R, G, and B.

- (1) Process of joining a photosensitive sheet in which it comes to distribute paints, and providing a coloring photosensitive layer into a resin composition containing a photopolymerization nature compound, a photopolymerization initiator, and a binder which were formed in the above-mentioned sheet shaped on a substrate;
- (2) Process which makes pattern state expose the above-mentioned coloring photosensitive layer;
- (3) It is the distance which is calcinated and is stiffened further by developing a coloring photosensitive layer made to expose and heating process; which obtains a pattern state coloring hardening layer which comprises an exposed part of a coloring photosensitive layer, and the (4) above-mentioned pattern state coloring hardening layer.

[0121]Although the above-mentioned process (1) may apply photosensitive dispersion liquid directly on the surface of a substrate and it may carry out by making it dry, A coloring photosensitive layer is made to form on temporary support (flexible sheet made from plastic material) once prepared independently, it is considered as a photosensitive sheet, and, as for sensitization of this photosensitive sheet, it is preferred to carry out using a method of making a substrate face transferring a layer. As the above-mentioned substrate, plastic films, such as a glass plate, polyethylene terephthalate, polyethylene terephthalate, polyether sulphone, polyimide, and an epoxy resin, etc. can be selected suitably, and can be used.

[0122]A developing process which carries out dissolution removal of the portion which a process which pattern state is subsequently made to expose by imagewise exposure using a photo mask etc., i.e., a process, (2) was given to the above-mentioned coloring photosensitive layer, next did not receive an optical exposure using a developing solution, i.e., a process, (3) is performed. Thus, a pattern state coloring hardening layer corresponding to an exposed part of a coloring photosensitive layer can be obtained on a substrate.

[0123]In an image formation method which uses a photosensitive transfer material, the above-mentioned process (1) thru/or (3) is a method generally used, for example, is indicated to JP.5-173320A. As a typical image formation method, a photosensitive resin composition layer of a photosensitive transfer material is put on the surface of a transparent substrate installed in a liquid crystal display element. After removing a substrate sheet, a method which combined a process of exposing pattern state via a photo mask to a photosensitive resin composition layer on the transferred material, a process of heating a photosensitive resin layer after exposure, a process of carrying out a development and carrying out dissolution removal of the unexposed portion, etc. can be used.

[0124][Photo mask] Next, how to produce a photo mask of this invention is explained. Production of a photo mask carries out an after-exposure development to a photosensitive resin layer of the above-mentioned charge of a photomask material by a near-ultraviolet light thru/or visible light, and performs image formation to it. When using as a photopolymer transfer material, a coloring resin-transfers sensitized material etc. which applied and formed a coloring sensitization resin layer on the PET (polyethylene terephthalate) film base which applied stratum disjunctum and an oxygen filter layer beforehand, for example, and also laminated and formed a protective film can be used. In production of a photo mask, exfoliate a protective film of this transfer material, and after laminating a transfer sensitized material and considering it as BURANKUSU for photo masks on transparent substrates, such as glass, the PET film base is exfoliated, It exposes with a laser drawing machine etc., negatives are developed after exposure completion, and rinsing treatment is performed. Film strength can also be raised by giving post exposure and postbake if needed. Since the endurance of a formed picture is increased, it is also possible to form a transparent protective film. It is also possible to expose temporary support through temporary support or a transparent substrate, without exfoliating, and to exfoliate temporary support before development.

[0125]Exposure by laser is suitably used for image formation of a charge of a photomask material of this invention. Although 442 nm HeCd laser, a 488-nm argon laser, etc. are specifically mentioned, it is not restricted to this.

[0126]As a developing solution used by this invention, hydroxide of an alkaline metal or alkaline-earth metals or carbonate, a hydrogencarbonate, an ammonia solution, solution of quarternary ammonium salt, etc. are mentioned. It is sodium carbonate solution especially preferably.

[0127]In this invention, after forming a picture in a photosensitive layer on a transparent base material, it is also possible to heat-treat this photosensitive layer in 120 °C – 250 °C, and to raise film strength to it. At less than 120 °C, there is no effect of heat-treatment, and disassembly of material arises above 250 °C, and it becomes conversely weak weak membranous quality, and is not desirable. 15 to 60 minutes is suitable for processing time, and publicly known means, such as dry oven and a hot plate, can be used for heating.

[0128]In a manufacturing method of a photo mask of this invention, when a produced photo mask has a defect,

defect correction can be performed as follows.

[0129]A defect of a photo mask means a defect which mainly penetrates a white omission portion of Kurobe, for example, light like a pinhole, in the case of Kurobe, and means a defect to which in the case of a white part a foreign matter and a photosensitive layer adhere and light transmittance falls on a transparent base material of a portion which should serve as a white part essentially, for example.

[0130]When a white omission portion of Kurobe occurs. [whether liquid of the above-mentioned photosensitive layer is applied to a defective periphery, and] Or a defect is correctable by sticking the above-mentioned photosensitive transfer material selectively with a laminator etc., and next, for example, HeCd's, laser's performing exposure and development, and removing an unnecessary photosensitive layer. It is also possible to remove a garbage by ablation by an YAG laser instead of exposing and developing negatives by HeCd laser.

[0131]On the other hand, in the case of a defect of a white part, it is removable by ablation by an YAG laser etc. In this case, since there are no organic matter ingredients, such as a photosensitive layer, in a white part unlike Em mask, no generating of a new defect accompanying laser abrasion is produced.

[0132]In this invention, it can be possible after image formation of a charge of a photomask material to provide protective films, such as a heat-hardened type epoxy resin, on a picture, and, thereby, film strength can also be raised further.

[0133]When using for patterning of resist of ultraviolet photosensitivity a photo mask used by this invention, it is also possible to include a band pass filter in ultraviolet-rays-exposure machines, such as an ultrahigh pressure mercury lamp, and to choose an exposure wavelength.

[0134]In order to use a photosensitive resin composition of this invention for photo-mask creation, Make a coloring matter which has absorption in an ultraviolet region contain, and a photosensitive layer in which image formation is possible is formed on a transparent base material by a near-ultraviolet light thru/or visible light, By a near-ultraviolet light thru/or visible light, exposure and since it performs a development succeeding, and it removes an unnecessary photosensitive layer portion and the image formation of it can be carried out, it is high yield at a simple process, and also defect correction is also easy, and a cheap photo mask can be produced. In a method which laminates especially a photosensitive transfer material in a transparent base material, thickness is still more uniform, there are few defects, and a photo mask which is excellent in the image reproducibility of large size can be produced. Balance of sensitivity and resolution is also good.

[0135]

[Example]Hereafter, although the example of this invention is described, this invention is not limited to a future example.

[0136][Synthetic example 1] 398.7 copies of 1-methoxy-2-propanol is poured out into a reaction vessel, and an internal temperature is heated at 70 °C under a nitrogen air current. Here 12.9 copies of methacrylic acid, 75.7 copies (composition ratio is 20:80 mole ratios) of allyl methacrylate, "V-65" (2,2'-azobis (2,4'-dimethylvaleronitrile)) by Wako Pure Chem The solution which dissolved 3.73 copies in 398.7 copies of 1-methoxy-2-propanol is dropped over 2.5 hours. Heating stirring is performed at 70 °C for 2 hours. 4000 copies of water was filled with the obtained reaction mixture, the produced solid was filtered, and methacrylic acid / allyl methacrylate copolymer (copolymer 1) was obtained by carrying out vacuum drying. The weight average molecular weight of the copolymer was 36000 (polystyrene conversion).

[0137][Synthetic example 2] 180 copies of 1-methoxy-2-acetoxyp propane is poured out into a reaction vessel, and an internal temperature is heated at 70 °C under a nitrogen air current. Here 17.1 copies of methacrylic acid, 42.9 copies of allyl methacrylate, 2.87 copies of 30.0 copies (composition ratio is 28:48:24 mole ratios) of benzyl methacrylate dodecyl mercaptans, The solution which dissolved the V-65 (Wako Pure Chem 2,2'-azobis (2,4'-dimethylvaleronitrile)) 3.52 copy in 180 copies of 1-methoxy-2-acetoxyp propane is dropped over 2.5 hours. Methacrylic acid / allyl methacrylate / benzyl methacrylate copolymer (copolymer 2) was obtained by carrying out heating stirring at 70 °C for 2 hours. The weight average molecular weight of the copolymer was 33000 (polystyrene conversion).

[0138][Synthetic example 3] 405 copies of 1-methoxy-2-propanol is poured out into a reaction vessel, and an internal temperature is heated at 70 °C under a nitrogen air current. Here 17.4 copies of methacrylic acid, 43.6 copies of allyl methacrylate, 29.1 copies (composition ratio is 28:48:24 mole ratios) of cyclohexyl methacrylate and the solution which dissolved the V-65 (Wako Pure Chem 2,2'-azobis (2,4'-dimethylvaleronitrile)) 3.58 copy in 405 copies of 1-methoxy-2-propanol are dropped over 2.5 hours. Heating stirring is performed at 70 °C for 2 hours. 4000 copies of water was filled with the obtained reaction mixture, the produced solid was filtered, and methacrylic acid / allyl methacrylate / cyclohexyl methacrylate copolymer (copolymer 3) was obtained by carrying out vacuum drying. The weight average molecular weight of the copolymer was 32000 (polystyrene conversion).

[0139][Synthetic example 4] 17.4 copies of methacrylic acid in the synthetic example 3 to 16.4 copies. (composition ratio 29.1 copies of cyclohexyl methacrylate to 22.0 copies of ethyl methacrylate for 43.6 copies of allyl methacrylate at 48.6 copies 28:48:24 mole-ratio), Methacrylic acid / allyl methacrylate / ethyl methacrylate copolymer (copolymer 4) was obtained like the synthetic example 3 except making 3.58 copies of V-65 into 3.99

copies. The weight average molecular weight of the copolymer was 36000 (polystyrene conversion).

[0140][Synthetic example 5] 17.4 copies of methacrylic acid in the synthetic example 3 to 16.0 copies. To 25.1 copies. (composition ratio 29.1 copies of cyclohexyl methacrylate for 43.6 copies of allyl methacrylate at 49.0 copies of benzyl methacrylate 28:30:42 mole-ratio), Methacrylic acid / allyl methacrylate / benzyl methacrylate copolymer (copolymer 5) was obtained like the synthetic example 3 except making 3.58 copies of V-65 into 3.29 copies. The weight average molecular weight of the copolymer was 17000 (polystyrene conversion).

[0141][Example 1 of comparison composition] 160 copies of 58 / 42 mole-ratio copolymers of methacrylic acid / benzyl methacrylate, 1.1 copies of triethyl benzylammonium chloride, and 0.24 copy of di-t-hexylhydroquinone are dissolved in 240 copies of 1-methoxy-2-acetoxypropane. An internal temperature is heated at 80 °C and the solution which dissolved 34.2 copies of glycidyl methacrylate in 51.3 copies of 1-methoxy-2-acetoxypropane is dropped here. By carrying out heating stirring at 80 °C for 8 hours, the resin (copolymer 6) (composition ratio is 28:58:20 mole ratios) which denaturalized to the side chain meta-acrylyl group in a part of carboxyl group of methacrylic acid / benzyl methacrylate copolymer was obtained. The weight average molecular weight of the copolymer was 26000 (polystyrene conversion).

[0142][Example 1] On the 75-micrometer-thick temporary support of a polyethylene terephthalate (PET) film, the coating liquid which consists of the following presentation (H1) was applied and dried, and dry membrane thickness provided the thermoplastic resin layer which is 20 micrometers.

[0143]
The presentation of the coating liquid for < thermoplastic resin layer formation : H1> and methyl methacrylate / 2-ethylhexyl acrylate / benzyl methacrylate / methacrylic acid copolymer (copolymerization mol composition ratio =55/11.7/4.5/28.8, weight-average-molecular-weight =80000). 15.0 mass part and "BPE-500" (polyfunctional acrylate) made from Aranaka Village Chemicals 7.0 mass part, and Dainippon Ink 0.3 "F177P" (fluorochemical surfactant) mass part, methanol 30.0 mass part, and methyl-ethyl-ketone . On 19.0 mass parts and 1-methoxy-2-propanol 10.0 mass part, next the above-mentioned thermoplastic resin layer, the coating liquid which comprises the following presentation (B1) was applied and dried, and dry membrane thickness provided the interlayer of 1.6-micrometer thickness.

[0144]
presentation [of the coating liquid for < interlayer formation]: — B1>, polyvinyl alcohol ("PVA205" by Kuraray Co., Ltd. saponification-degree:80-mol %) 130 mass part, and polyvinyl pyrrolidone ("K-30" by a GAF corporation company) 60 mass parts, distilled water 2110 mass part, and methanol 1750 mass part.[0145]On the temporary support which has the above-mentioned thermoplastic resin layer and an interlayer, the coating liquid of the following presentation (R1) is applied and dried. The photosensitive resin layer which is 2.5 micrometers was formed, and further, dry membrane thickness stuck the covering sheet of polypropylene (12 micrometers in thickness) by pressure on this photosensitive resin layer, and created the multilayer red photopolymer transfer material. Subsequently, the multilayer photosensitive transfer material of green (G) and blue (B) was similarly created except having changed coating liquid (R1) into (G1) and (B1).

[0146]<Coating liquid for coloring photosensitive resin layers> [Table 1]

	R1	G1	B1
ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (モル比=73/27、分子量3万)			1.1
合成例1に示した共重合体1	2.1	2.2	2.7
ジベンタジエニールヘキサシアリレート	4.2	5	4.7
フッ素系界面活性剤 (大日本インキ(株)製、F176)	0.08	0.24	0.13
7-[2-[4-(3-ヒドロキシプロピル)ベンジル]- メトキシエチル]シロキシメチル-3-フェニルアミン	1.5	1.3	
2-トリクロロアミド-5-(p-スチルシル)ニール -1,3,4,5-テトラアミノニール	0.45	0.31	0.27
フェニチアミン	0.01	0.007	0.022
CLPR254分散液 (富士フイルムオパール(株)製、RT-107)	21.0		
CLPG36分散液 (富士フイルムオパール(株)製、GT-2)		15.8	
CLPY138分散液 (富士フイルムオパール(株)製、YT-123)		11.2	
CLPB156分散液 (御国色業(株)製、MH75M-7075M)			32.58
プロピレングリコールメタクリレート7セート	25	20	12
アクリルエチレン	35	39	43

[0147][Examples 2-5] The transfer material concerning Examples 2-5 was produced like Example 1 except having changed the copolymer 1 shown in the synthetic example 1 in Example 1 into the copolymers 2-5 shown in the synthetic examples 2-5, respectively.

[0148][Comparative example 1] The transfer material of the comparative example 1 was produced like Example 1 except having changed into benzyl methacrylate / methacrylic acid copolymer (mol composition ratio = 73/27, molecular weight 30,000) the copolymer 1 shown in the synthetic example 1 in Example 1.

[0149][Comparative example 2] The transfer material of the comparative example 2 was produced like Example 1 except having changed the copolymer 1 shown in the synthetic example 1 in Example 1 into the copolymer 6 shown in the example 1 of comparison composition.

[0150](Production of a light filter) The light filter of Examples 1-5 and the comparative examples 1-2 was produced using the coloring transfer material obtained as follows by Examples 1-5 and the comparative examples 1-2.

[0151]A clear glass board (400 mm x 300 mm) (Corning, Inc. #7059) is washed at 1.1 mm in thickness, For 3 minutes, after immersion, pure water washed for 30 seconds in 1% of silane coupling agent (Shin-etsu chemicals "KBM-603") solution, and it washed out and drained off water from the superfluous silane coupling agent in it, and heat-treated for 20 minutes at 110 °C among oven in it. Exfoliate the covering sheet of the coloring transfer material for R layers (red image formation material), use a laminating machine (automatic cut-off laminating machine by SOMAR Corp. "ASL-24") for the clear glass board which carried out silane coupling agent treatment of the photosensitive resin composition stratification plane, and Application of pressure (10 kg/cm), It heated and pasted together, and it exfoliated in the interface of temporary support and a thermoplastic resin layer continuously, and temporary support was removed. Next, after exposing and developing negatives via the predetermined photo mask and removing an unnecessary part, it irradiated with ultraviolet rays by 300 mJ/cm² from the opposite hand of the light filter forming face using the ultrahigh pressure mercury lamp, and the red picture element pattern was formed on the clear glass board. Then, on the glass substrate in which the red picture element pattern was formed, the coloring transfer material for G layers (green image formation material) was pasted together like the above, exfoliation, exposure, development, and post exposure were performed, and the green picture element pattern was formed. The same process was repeated with the coloring transfer material for B horizons (blue image formation material), and the light filter was produced on the clear glass board. The monograph affair of transfer, exposure, development, and post exposure is as being shown in the following table 2.

[Table 2]

[Table 2]

色	転写温度 (°C)	転写速度 (m/分)	露光 (mJ)	現像1 (秒)	現像2 (秒)	ポスト露光 (mJ)
R層	130	0.2	20	70	50	300
G層	140	0.2	20	70	25	300
B層	150	0.2	20	70	50	300

[0153]Other conditions and supplementary explanation of Table 2 are described below.

(Development 1) Shower development was carried out at 33 ** by the development for carrying out dissolution removal of a thermoplastic resin layer and the interlayer, using triethanolamine 1% solution as a developing solution.

(Development 2) The coloring photosensitive resin composition layer was developed and shower development was carried out at 33 **, using color mosaic developing solution "CD-1000" (made by Fuji hunt electronics technology company) 1% solution as a developing solution. The light filter formed by above-mentioned conditions does not have an omission (white omission) of a pixel, and it had performance in which the side etch which is each pixel was also small, and it was sufficient as a light filter.

[0154](Test evaluation)

The <solvent resistance test> above-mentioned light filter was cut out, the surface state (existence of a crack generation) of after 30-minute immersion and a light filter cut piece was observed for this cut piece with the differential interference microscope to N-methyl pyrrolidone, and solvent resistance was evaluated. A result is shown in Table 3.

[0155]

[Table 3]

	密着性	耐溶剤性
実施例1	100%	良好
実施例2	100%	良好
実施例3	100%	良好
実施例4	100%	良好
実施例6	100%	良好
比較例1	65%	良好
比較例2	100%	クラックあり

[0156]Any transfer material of alkaline development time was as good as 30 seconds - 20 seconds, and resolution was 10-14 micrometers and high resolution. In this transfer material, although processing same after neglect for four days was performed at 50 **, it was admitted that there was no change in performances, such as development nature (temporal stability is good).

[0157](Production of hardness and the sample for solvent resistance evaluation) The covering sheet of the coloring resin-transfers material obtained by the method of an above-mentioned example and comparative example is exfoliated, After laminating a transfer resin layer with the linear pressure of 100 ** and 2 kg/cm on a glass substrate, only a polyethylene terephthalate film is exfoliated and a transfer material is transferred on a glass plate. By irradiating with ultraviolet rays by 100 mJ/cm², and developing the whole surface continuously, the thermoplastic resin layer was removed and only the coloring layer was formed on the glass substrate. The same operation was repeated 8 times, the coloring layer was laminated 8 times, subsequently postbake was carried out at 1 hour or 250 ** with the temperature of 220 ** for 1 hour, and the hardening layer was obtained.

[0158]The plastic deformation irreversible deformation to the load of the hardening layer <measurement of film hardness> Obtained was measured with the hardness scale Made from AKASHI "MZT." The one where this value is smaller is preferred.

[0159]<Solvent resistance> The obtained hardening layer was immersed in N-methyl pyrrolidone for 30 minutes, and the generation state of the crack of a membrane surface was observed. A crack displays [what is not produced at all] as x a crack or the thing which film peeling produced in part all over ** for O and the thing as which the crack was regarded in part. A result is shown in the following table 4.

[0160]

[Table 4]

ボストベーク条件	硬化後形状 (μm)		耐溶剤性
	220℃×1時間	250℃×1時間	
R 1 (実施例 1)	1.28	1.17	○
G 1	1.32	1.28	○
B 1	1.29	1.22	○
R 2 (実施例 2)	1.31	1.20	○
G 2	1.33	1.20	○
B 2	1.28	1.22	○
B 3 (実施例 3)	1.27	1.19	○
B 4 (実施例 4)	1.30	1.22	○
B 5 (実施例 5)	1.29	1.21	○
比較例 1 R	1.42	1.33	×
比較例 1 G	1.40	1.32	×
比較例 1 B	1.43	1.35	×
比較例 2 R	1.39	1.29	△
比較例 2 G	1.40	1.29	△
比較例 2 B	1.41	1.30	△

[0161] From the result of Table 4, the hardness of the hardening layer of the example is high as compared with the hardening layer of a comparative example.

The 250 °C×1-hour bake sample of a comparative example and the hardness more than equivalent are obtained for the 220 °C×1-hour bake sample of the example.

The example shows good solvent resistance to the comparative example.

[0162][Example 6]

On PET temporary support with a <production of ** coloring transfer sensitized material> thickness of 100 micrometers, the coating liquid which consists of the following formula was applied and dried, and dry membrane thickness provided the stratum disjunctum which is 0.7 micrometer.

[0163]

<A formula of stratum disjunctum> and methyl methacrylate / 2-ethylhexyl acrylate / benzyl methacrylate / methacrylic acid copolymer (copolymerization mol composition ratio =55/12/5/28, and weight-average-molecular-weight =95,000.) T_g**73 °C 7 mass part and styrene / acrylic acid copolymer (copolymerization mol composition ratio =63/37, and weight-average-molecular-weight =10,000.) T_g**100 °C 16.33 mass parts and the Aranaka village chemicals. Make "BPE-500" (compound which carried out dehydration condensation of 2 Eq of octaethylene glycol mono- methacrylate to bisphenol A) 10.89 Mass part, and Dainippon Ink "F176P" (fluorochemical surfactant) 1.96 mass part, and methyl-ethyl-ketone . 508.1 mass part, methanol 13.32 mass part, methoxypropanol 7.44 mass part, and 1-methoxy-2-propyl acetate 231.9 mass part[0164]Next, on the above-mentioned stratum disjunctum, the coating liquid which consists of the following formula was applied and dried, and dry membrane thickness provided the oxygen filter layer of 1.6-micrometer thickness. <A formula of an oxygen filter layer>, and polyvinyl alcohol ("PVA205" by Kuraray Co., Ltd., a saponification value = 80%)

21.2 mass parts and a polyvinyl pyrrolidone ("K-30" by a GAF corporation company)

2.35 mass parts, methanol 214 mass part, and distilled water 262 mass part[0165]The following coloring sensitization formula adjusted using G and Y pigment dispersion liquid was formed on the above-mentioned oxygen filter layer at 3 micro of dry membrane thickness, and the polypropylene film of 12micro thickness was further provided by the lamination on this photosensitive layer, it was considered as the protective layer, and the coloring transfer sensitized material was obtained.

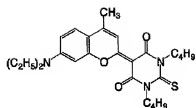
Copolymer 1 shown in <the formula of a coloring photosensitive layer>, and green pigment dispersion-liquid 67.80 mass part, yellow pigment dispersion liquid 26.89 mass part and a synthetic example 1 0.273 mass parts and dipentaerythritol hexaacrylate ("DPHA" by Nippon Kayaku Co., Ltd.)

8.284 mass parts and the following — the compound 0.621 mass part and IRGACURE 784 (made in Tiba Specialty Chemicals) of [the-izing 16]

1.243 mass parts and the following — the compound 1.864 mass part, the hydroquinone monomethyl ether 0.004 mass part, and Dainippon Ink "F176P" (fluorochemical surfactant) of [the-izing 17]

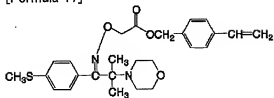
Methyl-ethyl-ketone 82.28 mass part and 0.025 mass part and 1-methoxy-2-propyl acetate 7.94 mass part[0166]

[Formula 16]



[0167]

[Formula 17]

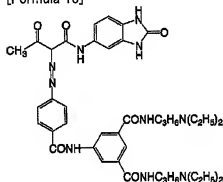


[0168] The above-mentioned green and yellow pigment dispersion liquid was adjusted with the following methods. The motor mill "M-200" (made in Eiger) distributed the green pigment constituent shown in the <adjustment of green pigment dispersion liquid> following by peripheral-speed 9 m/s for 5 hours using zirconia beads 1.0 mm in diameter, and green pigment dispersion liquid were obtained.

**C. I. pigment green 36 45 mass parts and the following — copolymer 1 shown in the compound 0.9 mass part and the synthetic example 1 of [the-izing 18] 45 mass part and 1-methoxy-2-propyl acetate 359.1 mass part

[0169]

[Formula 18]



[0170] The yellow pigment composition shown in the <adjustment of yellow pigment dispersion liquid> following was distributed by the same method as said green pigment dispersion liquid, and yellow pigment dispersion liquid was obtained.

**C. I. pigment yellow 139 Copolymer 2 shown in the compound 2.25 mass part and the synthetic example 2 of 45 mass parts and the above [the-izing 18] 45 mass part and 1-methoxy-2-propyl acetate 357.25 mass part [0171] <production of ** photo mask> — the photosensitive layer side of the coloring transfer sensitized material which exfoliated the polypropylene film of the protective layer first, On the soda glass substrate which carried out alkali cleaning, the laminator ("MDL601" by the Muromachi chemicals company) was used, it laminated under a 130 ** heating condition, and BURANKUSU for photo masks was produced. After the alkali cleaning of the glass substrate in this case immersed a glass substrate into "SEMIKO clean SE10" (made by Furuuchi Chemical Corp.) and applied an ultrasonic wave for 15 minutes, it was rinsed with ion exchange water, and also was dried for 10 minutes at 110 **.

[0172] Next, it exfoliated and the PET base of BURANKUSU for photo masks was exposed using "FR7000" (a light source is the 532-nm NdYAG laser) by a great Japan screen company as a laser plotter. Subsequently, it was immersed in the alkali developing solution (Fuji Photo Film 10% solution "TCD") for 120 seconds at 28 **, and the development was performed, and also it rinsed and dried with ion exchange water. Heat-treatment was successfully performed for 200 **x 30 minutes, and the desired photo mask was obtained.

[0173] A line/space = the resolution of 8 micrometers/eight micrometers was obtained, and exposure sensitivity was about 0.8mJ/cm².

[0174]

[Effect of the Invention] According to this invention, have sufficient exposure sensitivity for image formation, and the development by a weak alkaline developing solution is possible. The coloring photosensitive resin composition where was high-resolution and the colored image which was especially excellent in various kinds of tolerance, such as hardness of the picture after heat-curing processing, solvent resistance, and damage-proof nature, was

obtained and which was excellent also in the temporal stability of sensitization material, and a photopolymer transfer material can be provided. Even if it makes low afterbaking temperature at the time of giving such tolerance, the photosensitive resin composition in which sufficient tolerance grant is possible can be provided. These coloring photosensitive resin compositions are suitable for production of colored images, such as a light filter and a mask material.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許公開公報番号

特開2003-131378

(P2003-131378A)

(43) 公開日 平成15年5月9日 (2003.5.9)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード (参考)
G 0 3 F 7/038	5 0 1	G 0 3 F 7/038	5 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 220/06		C 0 8 F 220/06	2 H 0 4 8
220/18		220/18	2 H 0 9 5
220/40		220/40	2 H 0 9 7
290/04		290/04	4 J 0 2 7

新登請求 未請求 請求項の数25 O L (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-323647 (P2001-323647)

(22) 出願日 平成13年10月22日 (2001.10.22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 若田 裕一

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 高柳 丘

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

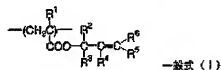
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、転写材料、画像形成方法、カラーフィルター及びその製造方法、フォトマスク及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 露光感度が高く、アルカリ性水溶液中で現像が可能で、解像度が高く、得られた着色画像の硬度、耐薬品性、耐傷性等の耐性に優れる着色感光性樹脂組成物を提供する。また、これらの特性を満足する転写材料を提供し、これらを用いてカラーフィルター、フォトマスク等の着色画像を形成する方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも (1) アルカリ可溶性バインダー、(2) エチレン性不飽和二重結合を2個以上有するモノマー又はオリゴマー、(3) 光重合開始剤又は光重合開始剤系、及び (4) 着色剤、を含む着色感光性樹脂組成物であって、上記アルカリ可溶性バインダーが、少なくともカルボキシ基を有する構造単位と下記一般式 (1) で示される構造単位とを有する共重合体であることを特徴とする着色感光性樹脂組成物。

【化1】



—般式 (1)

【式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²~R⁶はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。】

(2)

特開2003-131378

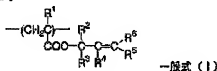
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも(1)アルカリ可溶性バインダー、(2)エチレン性不飽和二重結合を2個以上有するモノマー又はオリゴマー、(3)光重合開始剤又は光重合開始剤系、及び(4)着色剤、を含む着色感光性樹脂組成物であって、上記アルカリ可溶性バインダーが、少なくともカルボキシ基を有する構造単位と下記一般式(1)で示される構造単位とを有する共重合体であることを特徴とする着色感光性樹脂組成物。

【化1】



【式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R⁴～R⁶はそれぞれ独立に水素原子又は炭化水素を有しているもよいアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。】

【請求項2】 前記アルカリ可溶性バインダーが、少なくともカルボキシ基を有する構造単位を10～40モル％と一般式(1)で示される構造単位を20～90モル％を有する共重合体である請求項1に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項3】 前記アルカリ可溶性バインダーとして、更に側鎖に重合性の不飽和二重結合を有しないアルカリ可溶性バインダーを含有する請求項1に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項4】 前記共重合体が、(1)〈メタ〉アクリル酸とアリル〈メタ〉アクリレートとの共重合体、或いは(2)〈メタ〉アクリル酸とアリル〈メタ〉アクリレートとアルキル、アリール、又はアラール〈メタ〉アクリレート類との共重合体である請求項1に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項5】 前記光重合開始剤が、トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素、オキサジアゾール骨格を有するハロゲン化炭化水素、ヘキサアリアルピイミダゾール、タナソセン誘導体、又はフェニルアクリジン誘導体である請求項1に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項6】 前記着色剤が、有機顔料である請求項1～5のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項7】 前記顔料を分散する際に、分散媒体として、請求項1～4のいずれかに記載のアルカリ可溶性バインダーの少なくとも一部を併用することを特徴とする請求項6に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項8】 前記着色剤が、紫外領域に吸収を有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の着色

8のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物からなる層を、設けたことを特徴とする感光性樹脂転写材料。

【請求項10】 前記仮支持体と前記着色感光性樹脂組成物からなる層の間に、更に、アルカリ可溶性熱可逆樹脂層を設けた請求項9に記載の感光性樹脂転写材料。

【請求項11】 前記仮支持体と前記着色感光性樹脂組成物からなる層の間に、更に、アルカリ可溶性熱可逆樹脂層及び中間層を、この順に設けた請求項9に記載の感光性樹脂転写材料。

10 【請求項12】 透明基板上に、少なくとも請求項1～8のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物からなる層を設ける工程と、パターン露光及びアルカリ現像の工程を含むことを特徴とする画像形成方法。

【請求項13】 前記着色感光性樹脂組成物からなる層が、請求項9～11のいずれかに記載の感光性樹脂転写材料の、少なくとも着色感光性樹脂組成物からなる層を転写したものである請求項12に記載の画像形成方法。

【請求項14】 前記アルカリ現像工程の後に、更に加熱工程を含む請求項12又は13に記載の画像形成方法。

20 【請求項15】 異なる色相の複数の前記着色感光性樹脂組成物からなる層を用いて、請求項12～14のいずれかに記載の画像形成方法を繰り返すことを特徴とするカラーフィルター製造方法。

【請求項16】 請求項8に記載の着色剤を含む感光性樹脂組成物からなる層を用い、前記パターン露光を近紫外光ないし可視光で行なうことを特徴とする請求項12～14のいずれかに記載のフォトマスク製造方法。

【請求項17】 画像を形成する際の近紫外光ないし可視光領域における前記感光性樹脂層の吸光度が、フォトマスクとして用いる際の紫外領域におけるフォトマスクの吸光度より小さい請求項16に記載のフォトマスク製造方法。

【請求項18】 前記で形成されたフォトマスクの欠陥部分を、更に、(1)黒部の白抜け欠陥部分には、紫外領域に吸収を有する着色剤を含有し且つ近紫外光ないし可視光で画像形成が可能な感光性樹脂層を設け、露光し現像することにより、また(2)白部の欠陥部分には、レーザーアブレーションにより、修復を行う請求項16又は17に記載のフォトマスク製造方法。

40 【請求項19】 前記露光工程が、近紫外光ないし可視光領域のレーザー光により行われる請求項16～18のいずれかに記載のフォトマスク製造方法。

【請求項20】 透明基板上に、少なくとも請求項1～8のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物からなる層を、異なる色相の複数層につき設け、パターン露光及びアルカリ現像を行なって多色パターンを形成して得られることを特徴とするカラーフィルター。

(3)

特開2003-131378

3

材料の、少なくとも着色感光性樹脂組成物からなる層を転写したものである請求項2に記載のカラーフィルター。

【請求項2】 前記アルカリ現象の後に、更に加熱処理を行なって多色画像を形成して得られる請求項20又は21に記載のカラーフィルター。

【請求項23】 透明基板上に、請求項8に記載の着色剤を含む感光性樹脂組成物からなる層を設け、パターン露光を近紫外光ないし可視光で行ないアルカリ現象を行なって画像を形成して得られることを特徴とするフォトマスク。

【請求項24】 前記感光性樹脂組成物からなる層が、請求項9～11のいずれかに記載の感光性樹脂転写材料の、少なくとも感光性樹脂組成物からなる層を転写したものである請求項23に記載のフォトマスク。

【請求項25】 前記アルカリ現象の後に、更に加熱処理を行なって画像を形成して得られる請求項23又は24に記載のフォトマスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色感光性樹脂組成物、転写材料、及び画像形成方法に関し、特に液晶表示素子等に用いられるカラーフィルターやフォトリソ工程で利用されるフォトマスク等の着色画像を形成するための樹脂組成物、転写材料、及びリソート方式により着色画像を形成するのに好適な画像形成方法、これによって得られるカラーフィルターやフォトマスクに関する。

【0002】

【従来の技術】感光性樹脂組成物は各種の画像形成材料として古くから利用されている。特にこの感光性樹脂組成物に染料や顔料などの着色成分を併用した着色感光性樹脂組成物が塗料やインク及び印刷校正材料等の各種の着色画像の形成に幅広く利用されている。また、予めフィルム支持体上に感光性樹脂組成物を塗布乾燥し、フィルムレジストとして提供し、それを用いて基板上に感光性樹脂層を転写して基板上に感光性樹脂層を施す方法は転写法と呼ばれ、高生産性と高品質で薄層形成が可能である利点を有する。このような方式については、例えば特開平5-39450号公報、同5-72724号公報、同6-80503号公報、同9-197665号公報等に記載されており、これらの方式を用いてカラーフィルターなどの着色画像を形成する例が開示されている。

【0003】更に近年では、この転写法は、液晶表示素子等に用いられるカラーフィルターやマスク材料など得られた画像の硬さ、耐薬品性、耐光性、耐腐食性などの各種の高耐性が要求される用途にも利用されている。例えば、カラーフィルターは形成された後のバネ化工程に

4

るために、高い耐熱性、硬さ、耐溶剤性が求められる。

【0004】またフラットパネルディスプレイ、CRT用シャドーマスク、印刷配線板、半導体等の分野におけるフォトリソ工程において用いられるフォトマスク材料としては、「フォトファブリケーション」(日本フォトファブリケーション協会発行、教育文料編、87～89頁、1992年6月刊行)にも記載されているように、金属クロム層を設けたCrマスク、ハロゲン化銀乳剤層を設けたEmマスク(エマルジョンマスク)が知られている。

【0005】金属Crマスクは、石英やガラス等の透明基板上にクロム層をスパッタリング法により形成後、この上にエッチングレジストを塗布等により設け、HeCdレーザ(442nm)等による露光、アルカリ水溶液などでの現像によるエッチングレジストのパターニング、クロムのエッチング、及びエッチングレジストの剥離を行って作製される。このCrマスクはフォトマスク材料としては煩雑ではあるが、欠陥修復可能で高解像度、高耐久性(耐腐食)や洗浄性にも優れているという利点を有する一方、作製工程が煩雑なため大衆高価であり、更に製造プロセスにおいてクロムエッチングが必要であり、廃液処理によりコストアップになるだけでなく、環境問題からも好ましくない。

【0006】一方、Emマスクは、ハロゲン化銀エマルジョンを石英やガラス等の透明基板上に設け、YAGレーザ等により露光、現像、定着処理で作製することが可能である。乳剤の光に対する感度が高いため露光エネルギーが小さくてもよく(0.1mJ/cm²程度)である。また、環境にも優しく安価なフォトマスク材料である。この反面、感光性材料としてハロゲン化銀を用いるため解像度が低くなく、また感光層がセラム膜であるため耐久性に乏しい。その上、フォトマスクの欠陥修復が実質的に困難である。

【0007】以上の状況に鑑み、安全性が高く、低コストでかつ耐久性(耐腐食)に優れたフォトマスク材料が望まれており、更に欠陥修復が容易にできることも望まれている。感光性樹脂組成物について、この様な各種の高耐性を付与するには画像形成の露光処理及び現像等による画像形成工程で膜強度が向上するネガ型の感光性樹脂組成物が一般的に利用される。更にこの画像形成の後の処理(後加熱や後露光)などで該樹脂層の架橋や硬化反応を一層進行させることも有効である。ネガ型の感光性樹脂組成物は一般的にバインダー樹脂、光重合可能な多官能モノマー、光重合開始剤等からなる。バインダー樹脂はアルカリ現像型が主流であるので、通常はカルボン酸などの酸性基を有する。これら樹脂組成物の硬化後の耐性の向上に各種の検討が為されてきた。

【0008】例えば、前記の樹脂組成物に更にカルボン酸

(4)

特開2003-131378

5

にはバインダー（カルボキシル基を含有する）と多官能モノマー、光重合開始剤、分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物を含む感光性樹脂組成物が、また特開2000-181058号公報にはカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有する樹脂とエポキシ樹脂、光重合開始剤、無機フィラーを含む感光性樹脂組成物が開示されている。

【0009】また、この熱架橋性基をバインダー中に有する例も知られている。具体的には特開2000-81701号公報、特開10-316721号公報などにはカルボキシル基を有するモノマー/エポキシ基を有するモノマー/その他のモノマーから得られる共重合体を用いる感光性樹脂組成物が開示されている。

【0010】しかしながらこれらの組成物においては塗布に露光及びその後の加熱により硬化膜の強度は向上するものの、組成物の経時安定性が不良であり、組成物を長期間保存すると熱反応の進行により使用前の段階において組成物が硬化してしまうという問題がある。

【0011】そこでこれらの問題を解決するための新たな硬化剤としてイソシアネート基の前駆体であるブロックイソシアネート系化合物を用いる例が知られている。この様な例としては例えば特開3-50549号公報、同7-278254、同8-15861、同10-20505、同10-148938等にはカルボキシル基を有するバインダー樹脂、多官能性モノマー、光重合開始剤、及び2官能以上のポリイソシアネートをブロック化した化合物を含む組成物が開示されている。これらの硬化剤は塗布に従来のエポキシ系の硬化剤と比較すると経時安定性は大幅に改良されているが、逆にその硬化性は低下しており、耐薬品性、硬度などの耐性はまだ十分に満足できるものではなかった。

【0012】一方、バインダー樹脂に反応性基、特に光重合性の官能基を導入する方式も検討されている。この様なバインダー樹脂は既に公知であり、例えば特公昭5-034444号公報、特公昭51-39847号公報、特開昭53-097416号公報、特開平2-230154号広報等にカルボキシル基を有する重合体にエポキシ基と重合性基を有する化合物を付加させることで重合性基を導入した樹脂を用いる感光性樹脂組成物が開示されている。しかしながらこれらの方法では安全性上の問題があるエポキシ基と重合性基を有する化合物を用いること、更にこの付加反応が高分子反応の為に完全には進行させることが困難で、これらの化合物が系中に残存してしまうという問題がある。

【0013】またソルダレジストにおいても重合性基を有する樹脂を用いることは広く行なわれている。代表的なものは特公平1-54390号公報等に記載のノラック型エポキシ樹脂を変性した樹脂、特開平2-23

6

が開示されている。しかしながらこれらは基本的に熱硬化性成分として更にエポキシ化合物を有するので経時安定性が不足である。

【0014】また特開2000-105456、250217号公報、298339号公報にはカルボキシル基を有する重合体と（メタ）アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物の付加物を用いる組成物を用いるカラーフィルターへの応用例が開示されている。但しこの場合も硬化性を確保する為に樹脂中にはエポキシ基、又は添加成分としてエポキシ樹脂が必要であり、経時安定性が劣る。

【0015】これらに対して、上述の様な熱硬化性成分を用いない例も開示されている。まずその重合性基の種類に着目すると、例えば特登3120476号公報にはカルボキシル基と（メタ）アクリロイル基を有しかつ共重合成分としてスチレンを含む樹脂を用いるカラーフィルター用着色ペースト、また特開平9-80225号公報にはカルボキシル基とシナモイル基等を有する樹脂が開示されている。また特開昭60-112035号公報には側鎖に二重結合を有する線状高分子を含むソルダーレジストが開示されているが、この場合も好ましいものは（メタ）アクリロイル基であると記載されている。

【0016】またこれ以外に特開昭49-120703号公報、特公昭63-41923号公報特公平1-7649号公報等にはアジド基、性皮酸エステル、カルコン、スチルバゾリウム、ステリルキノリウムなどの反応性基を有する樹脂を用いる感光性樹脂組成物の例が開示されている。

【0017】しかしながらこれらの従来技術を重合性反応基の種類で見ると、最も代表的な（メタ）アクリロイル基は重合性が高い為に合成時に反応してしまい易いという問題がありながら、樹脂に導入した場合は硬化性がまだ不十分であるという問題がある。また性皮酸エステル、カルコン、スチルバゾリウム、ステリルキノリウムなどでは反応性が不足であるために感度が低く、しかも硬化後も十分な硬度や耐薬品性が得られない。更にアジド基はその爆発性という製造上の問題がある。

【0018】また合成法に着目すると、特開平1-19572号公報には（メタ）アクリル酸と特定の構造を有する（メタ）アクリレートとの共重合体にエポキシ基と重合性基を有する化合物を付加させた樹脂を用いる感光性樹脂組成物が開示されている。また特開昭63-80141号広報、特開平4-194941号広報等にも（メタ）アクリル酸共重合体にグリンジル（メタ）アクリレートの反応物を用いる感光性記録素子、着色画像形

(5)

特開2003-131378

7

いる感光性樹脂組成物が特開59-220731号公報、特開62-285903号公報、特開2001-66412号公報、特開2001-66772号公報等に開示されている。またマレイン酸重合体に水酸基と重合性基（アリル、シンナミル基、（メタ）アクリレート）を有する化合物、あるいはエポキシ基と重合性基（アリル、シンナミル基、（メタ）アクリレート）を有する化合物を反応させた樹脂を用いる例（即ちカルボキシル基と重合性基を有する樹脂）が記載されている。

【0019】しかしこれらの従来技術を合成法に着目してみると無水物に水酸基と重合性基を有する化合物を付加させる方法では、最も容易に合成が可能、かつ一般的なものは水酸基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物を付加させる方法であるが、この場合は先に述べたとおり硬化性は満足不足である。またシンナミル基でも同様に反応性が不足である。アリル基を有する場合は最も一般的な原料はアリルアルコールであるが、これは高沸点であり製造上で問題がある。またカルボキシル基を有する樹脂にエポキシ基と重合性基を有する化合物を付加させる方法では、これらの化合物自体の安全性の問題がある。

【0020】本発明者等は、一般には重合性が高いとは言えないアリル基が合成時には安定でありながら、樹脂に導入すると硬化性、特にパターン形成後の加熱による硬化性に非常に優れたことを見出した。更にアリル基をアリルアルコールやアリルグリシジルエーテルの様な安全性に問題がある化合物を用いることなく、かつ高含有率で導入が可能、かつ1段階で合成可能な樹脂を用いることを特徴とする。

【0021】アリル基を反応性基として用いることもできるとの記述は前述の特開50-34444号公報、特開52-48521号公報、特開59-220731号公報、特開1-19572号公報、特開2-23351号公報、特開5-281734号公報、特開7-325400号公報、特開8-101505号公報、特開10-90510、特開2000-292615号公報、特開2001-66412号公報、特開2001-66772号公報等に記載されており、カラーフィルターへの応用例や透光性顔料、無機顔料を含む例などが示されているものもある。しかしながら何れの公報においても特にアリル基の効果の特徴について明示されたものはなく、あるいは重合性の観点から反応性基としては（メタ）アクリロイル基が有効であると記載されている。これらの公報に具体的に示されている樹脂を用いても十分な硬化性を得ることはできない。

【0022】また反応性基の種類を特に限定せず、反応性基を有する樹脂を用いるカラーフィルターの場合も開示されている。例えば特開6-11831号公報、特開

8

等は示されているもののアリル基については記載が無い。これらの公報に具体的に示されている樹脂を用いても十分な硬化性を得ることはできない。

【0023】これら以外に特にアリル基を有する樹脂を用いる例も知られている。特公3-65542号公報、特公5-2140号公報にはカルボキシル基とアリル基などを有する樹脂と重合性モノマー、ジソ樹脂からなる組成物が開示されている。しかしこの場合はジソ樹脂が必須であり、用途も印刷版関係であり、本発明とは異なる。また特開8-101498号公報には側鎖に重合性基を有する樹脂で顔料を分散した感光性組成物が開示されており、特にアリル基が感度向上に有効であるとの記載がある。しかしながらこの場合でもその用途は平版印刷版に限定されており、またアリル基がベークでの硬度向上に有効であるといった記載はない。

【0024】また特公62-48819号公報には側鎖にアリル基と水酸基を共に有する樹脂を用いるネガ型レジストの例が開示されている。更にベークにより耐エッチング性が向上するという記載がある。しかしながらこの場合にはアリル基のみでは耐エッチング性は不足であると記載されており、また得られた画像の硬度やベーク条件の緩和についての記載はない。またアルカリ画像に関する記載も無い。

【0025】特公3-71705号公報ではメタクリル酸ジメチルアリルを構成単位とする樹脂を用いる感光性樹脂組成物が開示されている。しかしながらこれは特定の低分子成分を抽出することにより屈折率分布パターンを形成するものであり、本発明とは異なるものである。また特開5-84894号公報にはアリル基を有する樹脂と芳香族アルデヒド、又は芳香族ケトン化合物からなる組成物が開示されている。しかしながら、この場合は芳香族アルデヒド、又は芳香族ケトン化合物を減圧処理等で除去することで屈折率差とレリーフを有するパターンを形成するものであり、本発明とは異なるものである。

【0026】この様に感光性樹脂組成物、特にカラーフィルターやマスク材料などに好適に利用できる十分な露光感度、アルカリ現像性、解像度などの画像形成性を有し、かつ経時安定性、硬化性に優れ、かつ硬化後の各種の耐性に優れ、また特にこの耐性を付与するのに要する加熱条件が緩和であるといった要求を同時に満足するような組成物、転写材料は知られていない。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれらの状況に鑑み、従来材料の性能改善を行うことを第1の目的に考案された。つまり、画像形成に十分な露光感度を有し、pH10程度の弱アルカリ性水溶液で現像が可能で、解像度が高く、得られた着色樹脂の硬度、耐薬品

(6)

特開2003-131378

9

する際の後加熱温度を低減しても十分な耐性付与が可能な感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0028】また、本発明の第2の目的は転写法により使用可能な、可とう性に富んだ塗工品が製造が可能で、かつ前記の特性を満足する感光性樹脂層転写材料を提供することにある。

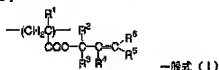
【0029】また、本発明の第3の目的は、これらの感光性樹脂組成物を用いてカラーフィルター、フォトマスク材料等の着色画像を形成する製造方法および該方法により製造されるカラーフィルター、フォトマスクを提供することにある。

【0030】

【課題を解決するための手段】我々はこれらの問題解決のために鋭意検討を行った結果、下記組成物を用いることでこれらの問題を解決可能であることを見出し、本出願に至った。

<1> 少なくとも(1)アルカリ可溶性バインダー、(2)エチレン性不飽和二重結合を2個以上有するモノマー又はオリゴマー、(3)光重合開始剤又は光重合開始剤系、及び(4)着色剤、を含む着色感光性樹脂組成物であって、上記アルカリ可溶性バインダーが、少なくともカルボキシル基を有する構造単位と下記一般式(1)で示される構造単位とを有する共重合体であることを特徴とする着色感光性樹脂組成物。

【化2】



【式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R⁴~R⁶はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を有しているもよいアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。】

<2> 前記アルカリ可溶性バインダーが、少なくともカルボキシル基を有する構造単位を10~40モル%と一般式(1)で示される構造単位を20~90モル%有する共重合体である上記<1>に記載の着色感光性樹脂組成物。

<3> 前記アルカリ可溶性バインダーとして、更に側鎖に重合性の不飽和二重結合を有しないアルカリ可溶性バインダーを含む上記<1>に記載の着色感光性樹脂組成物。

<4> 前記共重合体が、(1)メタアクリレートとアリル(メタ)アクリレートとの共重合体、或いは(2)メタアクリレートとアリル(メタ)アクリレートとアルキル、アリール、又はアラール基(メタ)アクリレート類との共重合体である上記<1>に記載の着色感

10

ハロゲン化炭化水素、オキサジアゾール骨格を有するハロゲン化炭化水素、ヘキサアリールビミダゾール、チタノセン誘導体、又はフェニルアクリジン誘導体である上記<1>に記載の着色感光性樹脂組成物。

<6> 前記着色剤が、有機顔料である上記<1>~<5>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

<7> 前記顔料を分散する際に、分散媒体として、上記<1>~<4>のいずれかに記載のアルカリ可溶性バインダーの少なくとも一部を併用することを特徴とする上記<6>に記載の着色感光性樹脂組成物。

<8> 前記着色剤が、紫外領域に吸収を有することを特徴とする上記<1>~<7>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

<9> 仮支持体上、少なくとも、上記<1>~<8>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物からなる層を、設けたことを特徴とする感光性樹脂転写材料。

<10> 前記仮支持体と前記着色感光性樹脂組成物からなる層の間に、更に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂を設けた上記<9>に記載の感光性樹脂転写材料。

<11> 前記仮支持体と前記着色感光性樹脂組成物からなる層の間に、更に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂及び中間層を、この順に設けた上記<9>に記載の感光性樹脂転写材料。

<12> 透明基板上に、少なくとも上記<1>~<8>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物からなる層を設ける工程と、パターン露光及びアルカリ現像の工程を含むことを特徴とする画像形成方法。

<13> 前記着色感光性樹脂組成物からなる層が、上記<9>~<11>のいずれかに記載の感光性樹脂転写材料の、少なくとも着色感光性樹脂組成物からなる層を転写したものである上記<12>に記載の画像形成方法。

<14> 前記アルカリ現像工程の後に、更に加熱工程を含む上記<12>又は<13>に記載の画像形成方法。

<15> 異なる色相の複数の前記着色感光性樹脂組成物からなる層を用いて、上記<12>~<14>のいずれかに記載の画像形成方法を繰り返すことを特徴とするカラーフィルター製造方法。

<16> 上記<8>に記載の着色剤を含む感光性樹脂組成物からなる層を用い、前記パターン露光を近紫外光ないし可視光で行なうことを特徴とする上記<12>~<14>のいずれかに記載のフォトマスク製造方法。

<17> 画像を形成する際の近紫外光ないし可視光領域における前記感光性樹脂層の吸収度が、フォトマスクとして用いる際の紫外領域におけるフォトマスクの吸収度より小さい上記<16>に記載のフォトマスク製造方法。

<18> 前記で形成されたフォトマスクの欠陥部分を、更に、(1)黒部の白抜け欠陥部分には、紫外領域

(7)

特開 2003-131378

11

することにより、また(2)白色の欠陥部分には、レーザーアブレーションにより、修復を行う上記<16>又は<17>に記載のフォトマスク製造方法。

<19> 前記露光工程が、近紫外光ないし可視光のレーザー光により行われる上記<16>～<18>のいずれかに記載のフォトマスク製造方法。

<20> 透明基板上に、少なくとも上記<1>～<8>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物からなる層を、異なる色相の複数層につき設け、パターン露光及びアルカリ現像を行なって多色画像を形成して得られることを特徴とするカラーフィルター。

<21> 前記着色感光性樹脂組成物からなる層が、上記<9>～<11>のいずれかに記載の感光性樹脂転写材料の、少なくとも着色感光性樹脂組成物からなる層を転写したものである上記<20>に記載のカラーフィルター。

<22> 前記アルカリ現像の後に、更に加熱処理を行なって多色画像を形成して得られる上記<20>又は<21>に記載のカラーフィルター。

<23> 透明基板上に、上記<8>に記載の着色剤を含む感光性樹脂組成物からなる層を設け、パターン露光を近紫外光ないし可視光で行ないアルカリ現像を行なって画像を形成して得られることを特徴とするフォトマスク。

<24> 前記感光性樹脂組成物からなる層が、上記<9>～<11>のいずれかに記載の感光性樹脂転写材料の、少なくとも感光性樹脂組成物からなる層を転写したものである上記<23>に記載のフォトマスク。

<25> 前記アルカリ現像の後に、更に加熱処理を行なって画像を形成して得られる上記<23>又は<24>に記載のフォトマスク。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明の着色感光性樹脂組成物は、少なくとも(1)アルカリ可溶性バインダー、

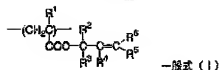
(2)エチレン性不飽和二重結合を2個以上有するモノマー又はオリゴマー、(3)光重合開始剤又は光重合開始剤系、及び(4)着色剤、を含む着色感光性樹脂組成物であって、上記アルカリ可溶性バインダーが、少なくとも、カルボキシ基を有する構造単位と下記一般式(1)で示される構造単位とを有する共重合体であることを特徴とする。以下、本発明について詳細に説明する。

【0032】(アルカリ可溶性バインダー)前記アルカリ可溶性バインダーの主成分をなす本発明の共重合体は、少なくとも、カルボキシ基を有する構造単位と下記一般式(1)で示される構造単位とを有する共重合体である。

【0033】

【化3】

12

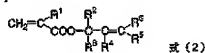


—一般式(1)

【0034】この様な共重合体は、例えばカルボキシ基を有する重合性モノマー、下記式(2)で示されるモノマー、及び必要に応じてこれらと共重合可能なその他のモノマーを公知の方法で共重合させることによって得られる。

【0035】

【化4】



式(2)

上式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R¹～R⁷はそれぞれ独立に水素原子又は炭素基を有していてもよいアルキル基、アール基、ハロゲン原子、シノ基を表す。

【0036】前記カルボキシ基を有する重合性モノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸ダイマーなどが挙げられる。また、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の炭素基を有する単量体と無水マレイン酸や無水フタル酸のような環状無水物との付加反応物を使用できる。また無水マレイン酸、無水イタコン酸のような無水物モノマーをカルボン酸の両駆体として用いることもできる。これらの中でも重合性や原料価格の点から、(メタ)アクリル酸が特に好ましい。

【0037】前記式(2)で示されるモノマーとしてはアリル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(2-ヒドロキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(3,4,5-トリヒドロキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(3,4-ジヒドロキシ-5-メトキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-2-プロ

(8)

特開2003-131378

13

(4-エトキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(2-メトキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(3-メトキシ-4-プロポキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(2,4,6-トリメトキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(3-メトキシ-4-ベンジルオキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(3-(3'-メトキシフェニル)-4-ベンジルオキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(3,4,5-トリメトキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(4-メチルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート；

[0038] 3-フェニル-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3,3-[ジ-(2,4,6-トリメチルフェニル)]-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-フェニル-3-(4-メチルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3,3-ジフェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(2-クロルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(3-クロルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(4-クロルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(2,4-ジクロルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(2-プロムフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-プロム-3-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-クロル-3-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(4-ニトロフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(2-ニトロフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(3-ニトロフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2-メチル-3-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2-メチル-3-(4-クロルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2-メチル-3-(4-ニトロフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2-メチル-3-(4-アミノフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2-メチル-3,3-ジフェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2-エチル-1,3-ジフェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2-エトキシメチレン-3-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2-メチル-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2,3-ジフェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1,2,3-トリフェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2,3,3-トリフェニル-2-プロ

14

ルフェニル)-3-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-フェニル-3-(4-メチルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-フェニル-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-(4-メトキシフェニル)-3-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1,3-ジ(4-クロルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-(4-プロムフェニル)-3-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート；

[0039] 1-フェニル-3-(4-ニトロフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1,3-ジ(2-ニトロフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-フェニル-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1,1-ジ(4-ジメチルアミノフェニル)-3-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1,1,3-トリ(4-ジメチルアミノフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-(4-メチルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-シクロヘキシル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2-ベンジル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-ジ(4-クロルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-シアノ-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-アニリノ-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(2-メチルフェニル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(2-メチル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-(2-メチル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-(1-カルベトキシイソプロピル)-3-メチル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-(1-カルベトキシイソプロピル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-(1-カルベトキシエチル)-3-メチル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-カルベトキシ-3-クロル-3-メチル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-カルベトキシメチレン-3-メチル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-シアノ-3-メチル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、1-シクロヘキシル-3-(2-ヒドロキシシクロヘキシル)-2-プロペニル(メタ)アクリレート、3-シクロペンチル-2-プロペニル(メタ)アクリレート；

[0040] 3-フルル-2-プロペニル(メタ)ア

(9)

特開2003-131378

15

ート、2-メチル-3-クロル-2-プロペニル(メ
タ)アクリレート、2-メチル-3-ブロム-2-プロ
ペニル(メタ)アクリレート、2-クロル-3-フェニ
ル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2-ブロム
-3-フェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレ
ート、2-ブロム-3-(4-ニトロフェニル)-2-プロ
ペニル(メタ)アクリレート、2-フルオロ-3-フ
ェニル-2-プロペニル(メタ)アクリレート、2-フ
ルオロ-3-(4-メトキシフェニル)-2-プロペニ
ル(メタ)アクリレート、2-シアノ-3-フェニル-
2-プロペニル(メタ)アクリレート、2-クロル-2-
プロペニル(メタ)アクリレート、2-ブロム-2-
プロペニル(メタ)アクリレート、2-クロル-3、3-
ジフルオロ-2-プロペニル(メタ)アクリレート、
2-フルオロ-3-クロル-2-プロペニル(メタ)ア
クリレート、2、3-ジブロム-2-プロペニル(メ
タ)アクリレート、2-クロル-3-メチル-2-プロ
ペニル(メタ)アクリレート、1、1-ジメチル-2-
プロペニル(メタ)アクリレート、2-ペンタニル(メ
タ)アクリレート、2-ヘキセニル(メタ)アクリレ
ート、2-ヘプタニル(メタ)アクリレート等が挙げられ
る。これらの中でも硬化性や原料価格の点からアクリル
(メタ)アクリレートが特に好ましい。

[0041] また、これらの構造単位と共重合が可能な
その他のモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル
酸アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチ
ル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸
プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)
アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、
(メタ)アクリル酸1-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-
ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリ
ル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウ
リル、(メタ)アクリル酸ステアリンなどの(メタ)アクリ
ル酸(C₆~C₁₈)アルキルエステルなど]；

[0042] (メタ)アクリル酸シクロアルキルエス
テル[(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど]、(メ
タ)アクリル酸アリールエステル[(メタ)アクリル酸
フェニルなど]、アラルキルエステル[(メタ)アクリ
ル酸ベンジルなど]、置換(メタ)アクリル酸アルキ
ルエステル[例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)ア
クリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレ
ート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジ
エチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなど]、
(メタ)アクリルアミド類[例えば、(メタ)アクリルア
ミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、イソプロピ
ル(メタ)アクリルアミド、n-ブチル(メタ)アクリル
アミドなど]、置換(メタ)アクリルアミド類[例えば、
(メタ)アクリロイルモルホリン、ジメチルアミノプロ

16

ピル(メタ)アクリルアミドなど]、芳香族ビニル類
[スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンな
ど]、ヘテロ環ビニル類[ビニルイミダゾール、ビニル
ピリジンなど]、ビニルエステル類[酢酸ビニル、プロ
ピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなど]、N-ビ
ニルアミド類[N-ビニルピロリドン、N-ビニルホル
ムアミド、N-ビニルアセトアミドなど]、アラルエ
ステル類[酢酸アリルなど]、ハロゲン含有単体[塩化
ビニリデン、塩化ビニルなど]、シアニ化ビニル[(メ
タ)アクリロニトリルなど]、オレフィン類[エチレ
ン、プロピレンなど]等が挙げられる。

[0043] これらの内でも、その共重合性や生成する
重合体の溶媒溶解性、得られる膜の機械性などの観点か
ら(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、(メ
タ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、
(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソ
プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)ア
クリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸1-ペンチル、
(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸オク
チル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなど]、
(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル[(メタ)
アクリル酸シクロヘキシルなど]、アラルキルエス
テル[(メタ)アクリル酸ベンジルなど]等が特に好まし
い。これらの共重合可能な他成分は1種でも、又は2種
以上の組合せでもよい。

[0044] 尚、これらの各成分の共重合組成比はカル
ボキシル基を有する単位は10~40モル%が好まし
く、15~35モル%が更に好ましく、20~35モル
%が特に好ましい。該カルボキシル基を有する単位が1
0モル%未満では現像性が不足することがあり、40モ
ル%を超えると画像部の現像液耐性が低下することがあ
る。また一般式(1)で示される構造単位は20~90
モル%が好ましく、20~85モル%が更に好ましく、
25~85モル%が特に好ましい。一般式(1)で示さ
れる構造単位が20モル%未満では硬化性が不足するこ
とがあり、90モル%を超えると現像性が低下すること
がある。

[0045] また、本発明の共重合体の重量平均分子重
量は5000~20万が好ましく、1万~10万が更に好
ましく、1.2万~8万が特に好ましい。該重量平均分
子量は5000未満では共重合体の製造適性に欠けるこ
とがあり、20万を超えると現像性が低下することがあ
る。

[0046] 本発明の共重合体の具体例としては、例え
ば次の様なものが挙げられる。但し、本発明はこれらの
例示化合物に限定されるものではない。

[0047]

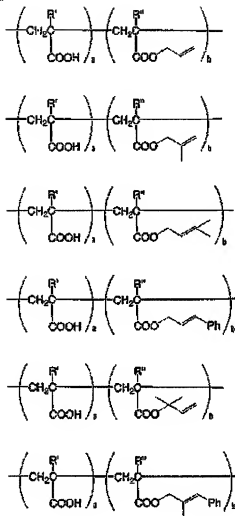
[化5]

(10)

特開 2003-131378

18

17



[0048]

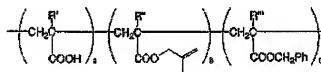
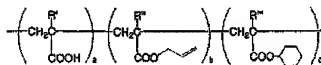
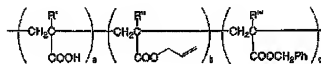
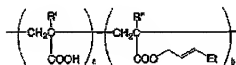
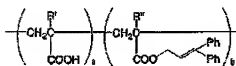
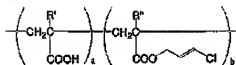
[化6]

(11)

特開2003-131378

19

20

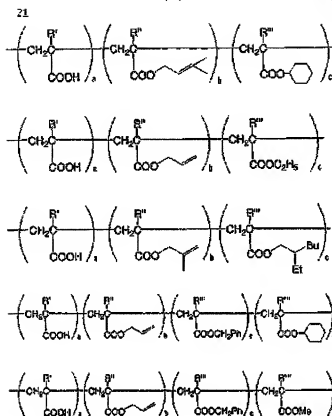


[0049]

[化7]

(12)

特開2003-131378



【0050】この様な共重合体は、それぞれ相当する単重合体を公知の方法で常法に従って共重合させることで得られる。例えば、これらの単重合体を適当な溶媒中に溶解し、ここにラジカル重合開始剤を添加して溶液中で重合させることで得られる。

【0051】上記共重合体の適当な溶媒の例としては、用いるモノマー、及び生成する共重合体の溶解性に応じて任意に選択できるが、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエン、及びこれらの混合物などが利用できる。また重合開始剤としては2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4'-ジメチルバレロニトリル)の様なアゾ系、ベンゾイルパーオキシドの様な過酸化化合物、過硫酸塩等が利用できる。

【0052】また、分子量の調整の為に公知の連鎖移動剤を適宜使用することもできる。また重合時のアルキルの反応を抑制する為に重合温度、開始剤量、連鎖移動剤、重合温度などを適切に調整することも必要である。例えば重合温度としては5〜50質量%が好ましく、10〜40質量%が更に好ましい。

範囲で、側鎖に反応性の不飽和二重結合を含まない公知のアルカリ可溶性バインダーを併用することもできる。

【0054】この様な側鎖に反応性の不飽和二重結合を含まない重合体は、アルカリ現像型のフォトポリマー系において一般的に使用されており、例えば前述のカルボキシル基を有する重合性モノマーの1種以上、及び(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリアミド類、芳香族ビニル類、ヘテロ環ビニル類、ビニルエステル類などから選ばれる1種以上のモノマーの共重合体などが挙げられる。この様な重合体の具体例としては、(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート/2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート共重合体等が挙げられる。

【0055】(二重結合を2個以上有するモノマー/オリゴマー)次に、エチレン性不飽和二重結合を2個以上含有するモノマー、あるいはオリゴマーについて説明する。エチレン性不飽和二重結合を2個以上有するモノマー、あるいはオリゴマーは、前記の共重合体のアルカリ水溶液に対する溶解性を失わず、放射線を受けることによって重合し、共重合体と共に塗膜のアルカリ水溶液に対する溶解性を減少するものである。例えばモノマー、プレポリマー、即ち2量体、3量体およびオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学構造をもつものである。モノマーおよびその共重合体

(13)

特開2003-131378

23

トン酸、マレイン酸など）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル類、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド化合物等が挙げられる。

【0056】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステル類からなるモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）インシヤヌレート、ポリエスチルアクリレートオリゴマー等が挙げられる。

【0057】メタクリル酸エステル類としては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス（p-（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル）ジメチルメタン、ビス（p-（メタクリロキシエトキシ）フェニル）ジメチルメタン等が挙げられる。

【0058】イタコン酸エステル類としては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げられる。

【0059】クロトン酸エステル類としては、エチレン

24

ト、ソルビトールテトラジクロネート等がある。インクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジインクロネート、ペンタエリスリトールジインクロネート、ソルビトールテトラインクロネート等が挙げられる。

【0060】マレイン酸エステル類としては、エチレングリコールジマレレート、トリエチレングリコールジマレレート、ペンタエリスリトールジマレレート、ソルビトールテトラマレレート等が挙げられる。更に、前述のエステル類モノマーの混合物も使用できる。

【0061】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミド化合物からなるモノマーの具体例としては、メチレンビス（アクリルアミド）、メチレンビス（メタクリルアミド）、1,8-ヘキサメチレンビス（アクリルアミド）、1,6-ヘキサメチレンビス（メタクリルアミド）、ジエチレントリアミントリス（アクリルアミド）、キシリレンビス（アクリルアミド）、キシリレンビス（メタクリルアミド）等が挙げられる。

【0062】その他の例としては、特開48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のインシヤネート基を有するポリインシヤネート化合物に、下記一般式（5）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等があげられる。一般式（5）



（ここで、RおよびR'はHあるいはCH₃を示す。）

【0063】また、特開51-37193号に記載されている様なウレタンアクリレート類、特開48-84183号、特開49-43191号、特開52-30490号各公報に記載されている様なポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。更に、日本接骨協会誌vol.20、No.7、3000-308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができ、これらのエチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する付加重可能な化合物は単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。尚、これらの使用量は、組成物の全固形分に対して5〜70質量%、好ましくは10〜60質量%であり、特に好ましくは30〜50質量%である。該使用量が5質量%未満では、得られる絶縁性回路の性質が劣る（耐溶剤性など）ことがあり、70質量%を越えると感光性組成物の塗膜が素早く過ぎて取り扱い性が劣ることがある。

【0064】（光重合開始剤、光重合開始剤系）次に光重合開始剤又は光重合開始剤系（光重合開始剤の組み合

(14)

特開2003-131378

25

26

二重結合を2個以上含有するモノマー、あるいはオリゴマー、及び前記少なくともカルボキシル基を有する構造単位、及び一般式(1)で示される構造単位を有する共重合体の光重合を実質的に開始することができる化合物である。このような光重合開始剤としては、前記エチレン性不飽和結合の重合を開始する能力を有する化合物は全て使用可能であり、特に紫外線領域の光線に対して感光性を有するものであれば好適に使用できる。また、本発明の光重合開始剤は、光感起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。本発明で好ましく使用される光重合開始剤としては、例えば、トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素、オキサジアゾール骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物、フェニルアクリジン誘導体、ケトン化合物、ケトオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアールビミダゾール、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、チタノセン系化合物等を挙げることができる。

【0065】トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、たとえば、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2', 4'-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-ノニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

【0066】その他、英特許1388492号明細書記載の化合物、たとえば、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロロメチル-s-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、たとえば、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1

ル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等、特許3337024号明細書記載の化合物、たとえば2-(4-スチリルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-メトキシスチリルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(1-ナフチルビニルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(クロロスチリルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-チオフェン-2-ビニルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-チオフェン-3-ビニルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-フラン-2-ビニルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ベンゾフラン-2-ビニルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

【0067】また、F.C.Schaefer等によるJ. Org. Chem., 29, 1527 (1964) 記載の化合物、たとえば2-メチル-4, 6-ビス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジプロモメチル)-s-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリプロモメチル-s-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロロメチル-s-トリアジン等を挙げることができる。

【0068】更に特開昭62-58241号記載の化合物、例えば2-(4-フェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ナフチル-1-アセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-トリルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-メトキシフェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-イソプロピルフェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-エチルフェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

【0069】更に特開平5-281728号記載の化合物、例えば2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジフルオロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

二重結合を2個以上含有するモノマー、あるいはオリゴマー、及び前記少なくともカルボキシル基を有する構造単位、及び一般式(1)で示される構造単位を有する共重合体の光重合を実質的に開始することのできる化合物である。このような光重合開始剤としては、前記エレン性不飽和結合の重合を開始する能力を有する化合物は全て使用可能であり、特に紫外線領域の光線に対して感光性を有するものであれば好適に使用できる。また、本発明の光重合開始剤は、光増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。本発明で好ましく使用される光重合開始剤としては、例えば、トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素、オキサジアゾール骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物、フェニルアクリジン誘導体、ケトン化合物、ケトオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサリールビイミダゾール、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、チタノセン系化合物等を挙げることができる。

【0065】トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、たとえば、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2', 4'-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-ノニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

【0066】その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、たとえば、2-スチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メチルスチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチル)-4-アミノ-6-トリクロロメチル-s-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、たとえば、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1

ル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-セナフト-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等、特開特許3337024号明細書記載の化合物、たとえば、2-(4-スチルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-メトキシスチルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(1-ナフチルビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-クロロスチルフェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-チオフェン-2-ビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-チオフェン-3-ビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-フラン-2-ビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ベンゾフラン-2-ビニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

【0067】また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem.; 29, 1527 (1964) 記載の化合物、たとえば、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジプロモメチル)-s-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリプロモメチル-s-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロロメチル-s-トリアジン等を挙げることができる。

【0068】更に特開昭62-58241号記載の化合物、例えば、2-(4-フェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ナフチル-1-アセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-トリルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-メトキシフェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-イソプロピルフェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-エチルフェニルアセチレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

【0069】更に特開平5-281728号記載の化合物、例えば、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジフルオロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

(15)

特開2003-131378

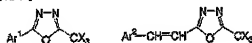
27

ジンを挙げることができる。また、特開平5-34920号記載の2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4-(N, N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ)-3-プロモフェニル]-s-トリアジンが挙げられる。

【0070】また、オキサジアゾール骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば特開2000-39712号公報などに記載の化合物が挙げられる。より具体的には下記化合物などが挙げられる。

【0071】

【化8】

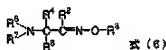


【式中、Ar¹とAr²はそれぞれ置換基を有してもよい芳香族環を示し、Xはハロゲン原子を示す。】

【0072】本発明で好適に用いられるケトオキシム化合物としては、下記式(6)で示される化合物を挙げることができる。

【0073】

【化9】



【0074】【式中、R¹とR²は同一または異なり、置換基を有していてもよく、不飽和結合を有していてもよい炭化水素基。又はヘテロ環基を表す。R¹とR²は同一または異なり、水素原子又は置換基を有していてもよく不飽和結合を有していてもよい炭化水素基、ヘテロ環基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基を表す。また、R¹とR²は互いに結合して環を形成し、-O-, -NR¹-, -O-CO-, -NH-CO-, -S-, 及び/又は、-SO₂-を環の連結主鎖に含んでもよい炭素数2~8のアルキレン基を表す。R³とR⁴は水素原子、置換基を有していてもよく不飽和結合を有していてもよい炭化水素基、或いは置換カルボニル基を表す。】

【0075】具体的な化合物として、p-メトキシフェニル2-N, N-ジメチルアミノプロピルケトンオキシム-O-アリルエーテル、p-メチルチオフェニル2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-アリルエーテル、p-メチルチオフェニル2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-ベンジルエーテル、p-メチルチオフェニル2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-n-ブチルエーテル、p-メチルチオフェニル2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-アリルエーテル、p-メトキシフェニル2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-n-ドデシルエーテル、o-

28

チルチオフェニル2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-p-メトキシカルボニルベンジルエーテル、p-メチルチオフェニル2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-メトキシカルボニルメチルエーテル、p-メチルチオフェニル2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-4-ブトキシカルボニルブチルエーテル、p-メチルチオフェニル2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-2-エトキシカルボニルエチルエーテル、p-メチルチオフェニル2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-メトキシカルボニル-3-プロペニルエーテル、p-メチルチオフェニル2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-O-ベンジルオキシカルボニルメチルエーテルを挙げることができるがこれに限定されるものではない。

【0076】本発明に使用されるヘキサアリールビミダゾールとしては、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビミダゾール、2, 2'-ビス(o-プロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビミダゾール、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビミダゾール、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビミダゾール、2, 2'-ビス(o, o'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビミダゾール、2, 2'-ビス(o-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビミダゾール、2, 2'-ビス(o-トリフルオロメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビミダゾール等が挙げられる。これらのビミダゾール類は、例えばBull. Chem. Soc. Japan, 33, 565(1960)およびJ. Org. Chem., 36 (16) 2262 (1971)に開示されている方法により容易に合成することができる。

【0077】ケトオキシムエステルとしては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-ブチルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-プロピルエニルホルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0078】またチタノセン系の開始剤も利用できる。

29

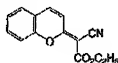
(16)

特開2003-131378

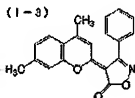
30

化合物であれば、例えば、特開昭59-152396号、特開昭60-151197号公報に記載されている公知の化合物を適宜選択して用いることができる。更に具体的には、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビスクロライド、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビスフェニル、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-*

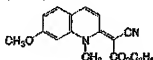
(1-1)



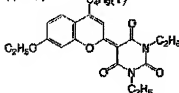
(1-3)



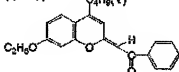
(1-5)



(1-7)



(1-8)



[0081]

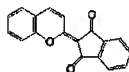
*テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエンル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム等を挙げることができる。

[0079] また着色剤として紫外領域に吸収を有するものを利用する場合には光重合開始剤、あるいは光重合開始系としては、フォトマスク材料等の画像形成時に用いるレーザープロッターのレーザー波長が可視部にあるため、レーザー光を吸収する増感色素と重合開始剤を組み合わせた光重合開始系の使用が望ましい。この様な例としては、例えば特開2000-39712号公報などに示されている。具体的な化合物としては、下記に示すものを挙げることができる。

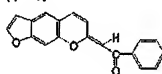
[0080]

[化10]

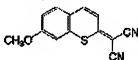
(1-2)



(1-4)



(1-6)



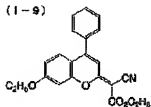
[化11]

(17)

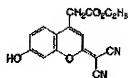
特開2003-131378

31

(1-9)

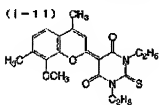


(1-10)

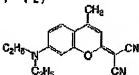


32

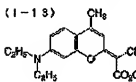
(1-11)



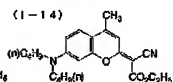
(1-12)



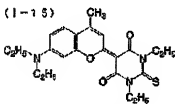
(1-13)



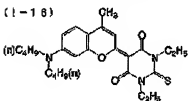
(1-14)



(1-15)



(1-16)



[0082]

[112]

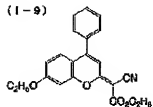
(17)

特開2003-131378

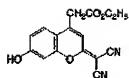
32

31

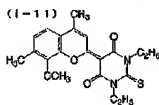
(1-9)



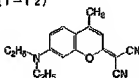
{1-10}



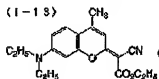
(1-11)



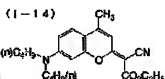
(1-12)



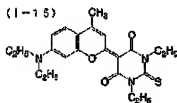
(1-13)



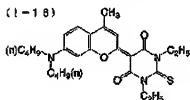
(1-14)



(1-15)



(1-16)



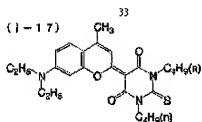
[0082]

[112]

(18)

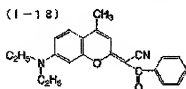
特開2003-131378

34

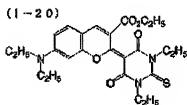
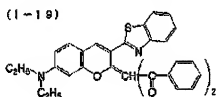


[0083]

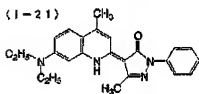
[化13]



10



20



30

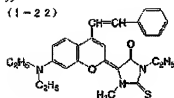
(19)

特開2003-131378

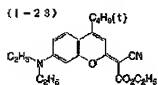
35

36

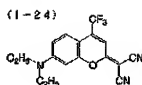
(1-22)



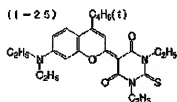
(1-23)



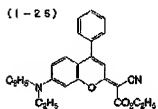
(1-24)



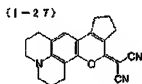
(1-25)



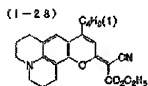
(1-26)



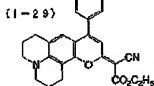
(1-27)



(1-28)



(1-29)



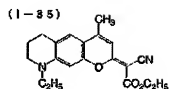
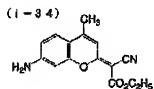
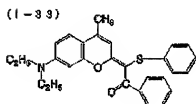
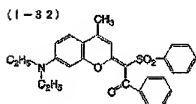
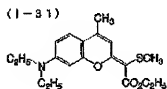
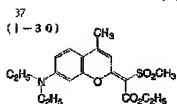
[0084]

30 [化14]

(20)

特開2003-131378

38

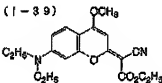
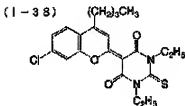
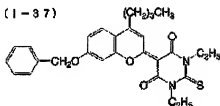
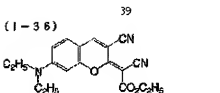


[0085]

[1615]

(21)

特開2003-131378



【0086】以上述べた中でも、特にトリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素、オキサジアゾール骨格を有するハロゲン化炭化水素、ヘキサアールビミダゾール、タナソネン系化合物を用いた系が、感度、保存性、塗膜の基膜への密着性等が良好であり好ましい。

【0087】これらの光重合開始剤は単独で1つまたは2種以上を併用して使用することができる。また、異種間で数個の化合物を併用することも可能である。これらの光重合開始剤の使用量は、組成物中の全固形分に対して0.1～50質量%、好ましくは0.5～30質量%である。該使用量が0.1質量%より少ないと光感度が低く実用的な時間内で画像形成が困難であることがあり、また50質量%を越えると組成物中の相溶性が困難になるばかりでなく、得られる画像の絶縁線としての性質（耐薬品性など）が一般に劣化することがある。

【0088】（着色剤）着色剤としては有機、無機の顔料、染料などが利用できるが、特にその色相や画像の耐性などの観点から有機顔料を用いることが好ましい。本発明の感光性樹脂組成物は、保護層や中間層等の無色透明な層に用いることもできるが、着色剤を含有して着色感光性樹脂層を形成することでもできる。上記着色剤としては、顔料が挙げられ、具体例としては、C. I. PR 254分散液、C. I. PR 177分散液、C. I. P

PG7分散液、C. I. PY138分散液、C. I. PY139分散液、C. I. PY150分散液、C. I. PY128分散液、C. I. PY185分散液、等を挙げることが出来る。着色された感光性樹脂組成物中の顔料（着色剤）の含有量は、3～60質量%であることが好ましく、より好ましくは5～50質量%である。

【0089】特に本発明において、好適な顔料は分散液として使用することが望ましい。この分散液は、以下の方法によって調製することができる。

- 10 (1) 上記顔料と顔料分散剤とを予め混合して得られる組成物を、有機溶剤（またはビヒクル）に添加して分散させる方法、(2) 有機溶剤（またはビヒクル）に、上記顔料と顔料分散剤とを別々に添加して分散させる方法、(3) 上記顔料と顔料分散剤とを予め別々に有機溶剤（またはビヒクル）に分散し、得られた分散体を混合する方法（この場合、顔料分散剤を有機溶剤のみで分散してもよい。）、(4) 有機溶剤（またはビヒクル）に、上記顔料を分散した後、得られた分散体に顔料分散剤を添加する方法である。

- 20 【0090】上記ビヒクルとは、塗料が液体状態にあるときに顔料を分散させている媒質の部分を行い、液状であって上記顔料と結合して塗膜を固める部分（バインダー）とこれを溶解等する成分（有機溶剤）とを含む。

- 【0091】上記顔料を分散させる際に使用する分散剤としては、特に制限はなく、例えばエーダー、ロールミル、アトライダー、スーパーミル、ディゾルバー、ホモミキサー、サンドミル等の公知の分散機が挙げられる。

- 【0092】また、本発明の着色感光性樹脂をフォトマスクとして利用するには、紫外領域に吸収を有する着色剤を用いる。これは、本発明のフォトマスクが紫外感光性のレジスト材料をパターン露光する際に用いられるからである。この際の着色剤としては、例えばカーボンブラックを単独で用いることも可能であるが、ブルー、グリーン、レッド、イエロー、あるいはバイオレットなどの染料あるいは顔料を組み合わせて用いることが可能である。特に感度をより高くしたい場合には、紫外領域に強い吸収を有し、露光するレーザーの波長領域の例は440～500 nmの可視光領域の吸収が小さいブルー顔料を単独で用いることが出来るし、またブルー顔料とイエロー顔料を組み合わせ用いることも可能である。

- 40 【0093】前記のブルー顔料およびイエロー顔料としては、ピクリア・ブルー-プル-BO（C. I. 42595）、オーラミン（C. I. 41000）、ファット・ブラックHB（C. I. 26150）、モノラット・イエローGT（C. I. ピグメントイエロー12）、パーマント・イエローGR（C. I. ピグメント・イエロー17）、パーマント・イエローHR（C. I. ピグメント・イエロー83）、パーマント・カーミン

(22)

特開2003-131378

41

ット19)、パーマネント・ブルーBFH(C. I. ピグメント・レッド11)フラステル・ピンクBスプラ(C. I. ピグメント・レッド81)モナストラル・ファースト・ブルー(C. I. ピグメント・ブルー15)、モノライト・ファースト・ブラックB(C. I. ピグメント・ブラック1)、カーボン、C. I. ピグメント・レッド97、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド149、C. I. ピグメント・レッド168、C. I. ピグメント・レッド177、C. I. ピグメント・レッド180、C. I. ピグメント・レッド192、C. I. ピグメント・レッド215、C. I. ピグメント・グリーン7、C. I. ピグメント・グリーン36、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:4、C. I. ピグメント・ブルー15:6、C. I. ピグメント・ブルー22、C. I. ピグメント・ブルー60、C. I. ピグメント・ブルー64等を挙げることができる。

[0094]着色材の感光性樹脂組成物(図形)中の含有量は、フォトマスクの透過度やフォトマスク作製の際の感度及び解像性等を考慮して決められ、着色材の種類によっても異なるが、一般的に10〜50質量%で、より好ましくは15〜35質量%である。

[0095]また、本発明のフォトマスク材料において、感光性樹脂層の組成を、フォトマスクを作製する際の近紫外光ないし可視光領域における感光性樹脂層の吸光度が、フォトマスクとして用いる際の紫外領域におけるフォトマスクの吸光度より小さくなるように調節することが好ましい。このような感光性樹脂層を備えたフォトマスク材料を用いてフォトマスクを作製すると、紫外領域の吸光度は大きくフォトマスクとして十分機能するだけでなく、フォトマスク作製時に露光する近紫外ないし可視領域の光の吸光度はそれに比べて小さいため、光の吸収が少なく感光性樹脂層の厚膜まで光が十分通り、光エネルギーを上げたり長時間照射をする必要がなく、感度が上昇することが好ましい。特に、近紫外ないし可視領域の光の吸光度が1.5以下であることが感度の点からみて好ましい。

[0096]この特徴を有する感光性樹脂層を持つフォトマスク材料の一例について、その吸収スペクトルを図1に示す。紫外領域の吸光度に比較し近紫外ないし可視領域の光の吸光度は著しく低いことが分かる。

[0097]前記のごとき特性を有する感光性層を得るためには、感光性樹脂層に含ませる着色材の吸光特性が、紫外領域の吸光度より近紫外ないし可視領域の光の吸光度が小さいものを選択すればよい。たとえば、前記のブルー染料が好適に使用できる。また、紫外線吸収剤を添加することにより紫外領域の吸光度を高めることも可能である。

42

ことができる。添加剤の例としては、界面活性剤、密着促進剤、可塑剤等である。上記界面活性剤は、塗布作業性や得られる塗膜の平滑性を向上させるために用いることができ、その具体例としては、例えばBM-1000(BM Chemie社製)、メガファックスF142D、同F172、同F173、同F183、同F178、同F470、同F475、同F476(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、フロラードFC-430、同FC-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(以上、旭硝子(株)製)、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190(以上、東レシリコン(株)製)の商品名で市販されているフッ素系又はシリコン系界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の使用量は、全固形分100質量部に対して5質量部以下、特に2質量部以下であることが好ましい。

[0099]更に、基体との密着性を向上させるために、添加剤として密着促進剤を含有させることができる。このような密着促進剤としては、官能性シランカップリング剤を好適に用いることができる。ここに、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性官能基を有するシラン化合物を意味し、その具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、テトラメトキシシリルトリメトキシシラン、ヒメトリメトキシシラン、アエソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。密着促進剤の好ましい使用量は、全固形分100質量部に対して10質量部以下、特に5〜0.05質量部であることが好ましい。

[0100]感光性樹脂組成物及び組成物溶液の調製 本発明の感光性樹脂組成物は、前記の重合体、重合性モノマーあるいはオリゴマー、光重合開始剤又は光重合開始剤系、着色剤、及び必要に応じて含有される他の添加剤を均一に混合することによって調製することができる。各成分を有機溶剤に溶解して組成物溶液として調製する。ここにおける有機溶剤としては、各成分を溶解、あるいは顔料を含む場合はこれを分散可能であり、かつ構成成分と反応しないものであればよい。

[0101]このような有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレンジオキシメチルエーテル、エチレンジオキシジメチルエーテル、エチ

(23)

特開2003-131378

43

44

チルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。これらの中では、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエステル類；エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類を好適に用いることができる。

【0102】更に、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。

【0103】これらの中では、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエステル類、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類を、各成分の溶解性および塗膜の形成のしやすさの点で好適に用いることができる。これらの有機溶剤は、単独で若しくは2

ィルター等を用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0104】（感光性塗膜の形成法）本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、例えば次のようにして透明基体上に感光性樹脂塗膜を形成することができる。

（1）塗布法

調製した感光性樹脂組成物溶液を透明基板表面に塗布し、通常はオープン中で加熱乾燥を行うことにより溶剤を除去して感光性樹脂組成物の塗膜を形成する。組成物溶液の塗布方法としては、特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、スリットコート法、エクストルージョンコート法、カーテンコート法、ダイコート法、ワイヤーバーコート法、ナイフコート法等の各種の方法を採用することができる。プリベークの条件としては、各成分の種類、使用割合等によっても異なるが、通常60～110℃で30秒間～15分間程度である。

【0105】（2）感光性樹脂転写材料の転写法
仮支持体の上に本発明の感光性樹脂組成物溶液を塗布乾燥して感光性樹脂転写材料を形成後、透明基体上にラミネーター等により感光性樹脂層を加熱加圧下で積層転写する。転写時の加熱圧着ロールの温度は50℃～150℃で、圧着時の線圧は5 Kg/cm²～25 Kg/cm²が有利な条件である。ラミネーションの速度は搬送速度で0.2 m/分～4 m/分が好ましい。特に好ましい条件としては、加熱圧着ロール温度が130℃～140℃で圧着時の線圧が10 Kg/cm²～15 Kg/cm²、搬送速度が1 m/分～3 m/分である。

【0106】（透明基板へのパターン形成法）上述の様に形成された塗膜に所定のパターンのマスクを介して光照射した後、現像液を用いて現像処理することによりパターン形成する。ここで使用する光としては、例えばg線（波長436 nm）、i線（波長365 nm）および超高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、アルゴンレーザー等の公知の光源からの連続波及び/又はパルス状の紫外線、KrFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線を含有300 nm～440 nm領域の紫外線が好ましいものとして挙げられる。特開平6-59119号公報に記載のように、400 nm以上の波長の光透過率が2%以下である光学フィルター等を併用しても良い。

【0107】尚、着色剤として紫外領域に吸収を有する化合物を用いる場合については、画像形成のための露光条件等が異なるので、フォトマスクの製造方法の所で後述する。

【0108】上記感光性樹脂層の現像液としては、アルカリ性物質の希薄水溶液を使用するが、更に、水と混和

〈例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム〉、アルカリ金属炭酸塩類（例、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）、アルカリ金属重炭酸塩類（例、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム）、アルカリ金属ケイ酸塩類（例、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）、アルカリ金属メタケイ酸塩類（例、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム）、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類（例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド）、ピロール、ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕-7-ウンテン、1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕-5-ノナン又は有機三ナトリウム等を挙げることができる。アルカリ性物質の濃度は、0. 01質量％～30質量％が好ましく、pHは8～14が好ましい。

【0109】また、上記の水と混雑性のある適当な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジASETンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ベンジアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、 ϵ -カプロラクタム、*N*-メチルピロリドン等を挙げることができる。水と混雑性の有機溶剤の濃度は、0. 1質量％～30質量％が一般的である。

【0110】現像液には、更に公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は0. 01質量％～10質量％が好ましい。現像液は、浴液としても、あるいは噴霧液としても用いることができる。更に、現像方法としては、液塗り法、ディッピング法、振動浸漬法、スプレー法等を利用することができる。非画像部分の現像スラムを除去するには、現像液中の回転ブラシで擦るか湿潤スポンジで擦るなどの方法、あるいは現像液を噴霧した際の噴霧圧を利用する方法が好ましい。現像液の温度は、通常室温付近から40℃の範囲が好ましい。現像処理の後に水洗工程を入れることも可能である。

【0111】現像処理後、パターンニングされた薄膜に対して例えば流水洗浄により溶剤処理を行い、更に当該薄膜中に残存する未反応のエチレン性不飽和結合を更に重合させるという目的のために、超音波水銀灯や電子線照射装置等による放射線を全面に照射する処理を行った。

う。この硬化処理における焼成温度は、例えば150～250℃であり、焼成時間は、例えば5～90分間（ホットプレート上で焼成を行う場合には5～30分間、オープン中で焼成を行う場合には30～90分間）である。このようにして、耐溶剤性および透明性に優れた薄膜を基板の表面上に形成することができる。

【0112】（感光性転写材料の作製法）本発明の感光性樹脂組成物を用いて、感光性転写材料を作成するには、通常は透明のプラスチック製フィルム上に溶剤に溶解した感光性樹脂組成物のコーティングにより実施される（図2に例を示す）。通常は5 μ m～30 μ m厚のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムなどの板支持体21上に直接感光性樹脂層22を塗布乾燥して、場合により保護フィルム23を該感光性樹脂層の上に貼り合わせた構成の感光性転写材料を形成できる。

【0113】（多層感光性転写材料の作製法）一方、特許2794242と特開平10-97061には下地層の凹凸のために、転写時に基板と感光性樹脂層との間に、気泡が発生する問題に対応した多層構成の転写材料が知られている（図3に例を示す）。例えば、特開平10-97061に記載されたと同様の方法により、仮支持体上31に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層32、中間層33を形成し、その上に本発明の感光性樹脂層34の順に塗布され、更に保護フィルム35がその上にラミネートされた、多層の感光性樹脂転写材料も好適に使用できる。尚、この中間層を含まない2層構成であってもよい。感光性樹脂層は前記のような塗布溶液を作成し仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と中間層の塗布された上に、目的に応じた厚みで塗布し乾燥する。感光性樹脂層の厚みは、0. 1～20 μ mの範囲が好ましい。該厚みが0. 1 μ m未満では耐性が劣る硬化膜しか作れないことがあり、また20 μ mを超えると現像性の低下や画像再現性の低下等の問題が発生することがある。この感光性樹脂層の厚厚は、上記の範囲内にて各機能の必要に応じて任意に設定可能である。

【0114】仮支持体としては、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と良好な親和性を有し、化学的および熱的に安定であって、また可換性の物質で構成されるのが好ましい。具体的にアクリロン（R）、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄いシート若しくはこれらの積層物が好ましい。良好な親和性を得るために、グロー放電等の表面処理はせず、またゼラチン等の下塗も設けないのが一般的である。仮支持体の厚さは5～300 μ mが適当であり、10 μ m～150 μ mが特に好ましい。該厚みが5 μ m以下では、ラミネーション時の引っ張り強度が不足し、伸びてしまい不都合なシワが入ることがある。また、30

(25)

特開2003-131378

47

48

【0115】アルカリ可溶性熱可塑性樹脂を構成する樹脂は、実質的な軟化点が80℃以下であることが好ましい。軟化点が80℃以下のアルカリ可溶性の熱可塑性樹脂としては、エチレンとアクリル酸エステル共重合体のケン化物、スチレンと（メタ）アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ビニルトルエンと（メタ）アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、及び（メタ）アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等の（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のケン化物、から少なくとも1つ選ばれる樹脂が好ましいが、更に「プラスチック性能便覧」（日本プラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合会編纂、工業調査会発行、1968年10月25日刊行）に記載されている軟化点が約80℃以下の有機高分子の内アルカリ水溶液に可溶なものを使用することができ、

【0116】また軟化点が80℃以上の有機高分子物質においても、その有機高分子物質中に該高分子物質と相溶性のある各種の可塑剤を添加して、実質的な軟化点を80℃以下に下げることが可能である。またこれらの有機高分子物質中に仮支持体との接着力を調節するために、実質的な軟化点が80℃を超えない範囲で各種のポリマーや溶剤、密着改良剤、界面活性剤、離型剤等を添加することが可能である。好ましい可塑剤の具体例としては、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、ジヘプタルフタレート、ジブチルフタレート、トリクレシルフォスフェート、クレシルジフェニルフォスフェート、ジフェニルジフェニルフォスフェート等を挙げることができる。熱可塑性樹脂の厚さは6μm以上が好ましい。熱可塑性樹脂の厚みが5μm以下であると1μm以上の下地の凹凸を完全に吸収することが困難となる。また上層については、現像性、製造速性から約100μm以下が一時的であり、約50μm以下が好ましい。

【0117】中間層としては、露光時の酸素遮断の目的と熱可塑性樹脂層と感光性樹脂層間の不都合な異り合い防止を目的に設けられる。中間層は水又はアルカリ水溶液に分散又は溶解し、低い酸素透過性を示すものであればよく、公知のものも使用できる。例えば、特開46-2121号公報や特公昭56-40824号公報に記載のポリビニルエーテル/無水マレイン酸重合体、カルボキシアルキルセルロースの水溶性性、水溶性セルロースエーテル類、カルボキシルキル糖粉の塩、水塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、各種のポリアクリルアミド類、各種の水溶性ポリアミド、ポリアクリル酸の水溶性塩、ゼラチン、エチレンオキサイド重合体、各種の澱粉およびその類似物からなる群の水溶性性、スチレン/マレイン酸の共重合体、およびマイエーネ樹脂層ならこれら2種の以上を組み合わせた等も挙げ

ビロリドンの組み合わせが好ましい。ポリビニルアルコールは酸化率が80モル%以上であるものが好ましく、ポリビニルピロリドンの含有率は酸素遮断樹脂物の1〜75質量%が一般的であり、1〜60質量%が好ましく、特に、10〜50質量%が好ましい。該含有率が1質量%未満では、感光性樹脂層との十分な接着性が得られず、75質量%を超えると、酸素遮断能が低下する。酸素遮断層の厚さは非常に薄くよく、約0.1〜5μm、特に0.5〜2μmが好ましい。該厚みが約0.1μm未満では酸素の透過性が高すぎることであり、約5μmを超えると、現像時又は酸素遮断層除去時に時間がかかりすぎることもある。この中間層上に上記感光性樹脂層を形成して、本発明の多層の感光性樹脂転写材料を得ることができる。

【0119】保護フィルムとしては、貯蔵の際の不純物付着や損傷を避けるために、薄い保護フィルムを設けることが望ましい。保護フィルムは仮支持体と同じか又は類似の材料から成ってもよいが、感光性樹脂層から容易に剥離する必要がある。また感光性樹脂層に積層する面の平滑性が重要で、約0.1μm程度の突起があると感光性樹脂層への損傷となるので問題になる。このような保護フィルムは材料としては、例えばポリエチレン、ポリオレフィン又はポリテトラフルオロエチレンシートが好ましい。特に好ましくはポリプロピレンフィルム又はポリエチレンフィルムである。保護フィルムの厚みは約5〜100μmであるのが好ましく、特に好ましくは7μm〜15μmである。

【0120】（カラーフィルター）次に本発明の多色画像（カラーフィルター）の形成方法について説明する。本発明のカラーフィルターは、R、G、Bの各画素毎に、下記の各工程を順次行なうことにより製造することができ、

（1）基板上に、上記シート状に形成された光重合性化合物、光重合開始剤そしてバインダーを含む樹脂組成物中に顔料が分散せよる感光性シートを接合して着色感光性層を設ける工程；

（2）上記着色感光性層をパターン状に露光させる工程；

（3）露光させた着色感光性層を現像して、着色感光性層の露光部分から構成されるパターン状着色硬化層を得る工程；および

（4）上記パターン状着色硬化層を加熱することにより、焼成して更に硬化させる工程である。

【0121】上記の工程（1）は、基板の表面に直接感光性分散液を塗布し、乾燥させることにより行なってもよいが、一旦、別に用意した仮支持体（柔軟なプラスチック材料製のシート）上に着色感光性層を形成させて感光性シートとし、この感光性シートの感光性を基板表

ート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、エポキシ樹脂等のプラスチックフィルムなどを適宜選定して用いることができる。

【0122】上記の着色感光性層に対しては、次いでフォトマスクなどを用いる露光工程によりパターン状に露光させる工程、すなわち工程(2)が施され、次に、現像液を用いて光照射を受けなかった部分を溶解除去する現像工程、すなわち工程(3)が行われる。このようにして、基板の上に着色感光性層の露光部分に対応するパターン状着色硬化層を得ることができる。

【0123】上記の工程(1)乃至(3)は、感光性転写材料を用いる画像形成方法において、一般的に用いられる方法であり、たとえば、特開平5-173320号公報に記載されている。代表的な画像形成方法としては、感光性転写材料の感光性樹脂組成物を液晶表示素子に設置する透明基板の表面に重ね、支持体シートを剥がし取ったのち、その被転写材料上の感光性樹脂組成物層にフォトマスクを介してパターン状の露光を行う工程、露光後に感光性樹脂層を加熱する工程、現像処理して未露光部分を溶解除去する工程などを組み合わせた方法を利用することができる。

【0124】(フォトマスク)次に、本発明のフォトマスクを製作する方法について説明する。フォトマスクの作製は、前述のフォトマスク材料の感光性樹脂層に、近紫外光ないし可視光で露光後現像処理をして画像形成を行う。感光性樹脂転写材料として用いる場合には、例えば予め剥離層と脱剥離層を塗布したPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムベース上に着色感光性樹脂層を塗布して形成し、更に保護フィルムをラミネートして形成した着色樹脂転写感光材などが利用できる。フォトマスクの作製に当たっては、この転写材料の保護フィルムを剥離し、ガラス等の透明基板上に転写感光材をラミネートしフォトマスク用ブランクスとした後、PETフィルムベースを剥離して、レーザー描画機などにより露光を行い、露光終了後に現像して水洗処理を行う。必要に応じてポスト露光やポストベイクを施すことで膜強度を高めることも出来る。更に形成された画像の耐久性を増す為に透明な保護層を形成することも可能である。また仮支持体を剥離せずに仮支持体あるいは透明基板を通して露光し、現像の前に仮支持体を剥離することも可能である。

【0125】本発明のフォトマスク材料の画像形成には、レーザーによる露光が好適に用いられる。具体的には442nmのHeCdレーザー、488nmのアルゴンレーザーなどが挙げられるがこれに限られるものではない。

【0126】本発明で用いる現像液としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩、

溶液である。

【0127】本発明において、透明基板上の感光性層に画像を形成した後、該感光性層に120℃～250℃の範囲で加熱処理を施して膜強度を高めることも可能である。120℃未満では加熱処理の効果はなく、250℃以上では材料の分解が生じ、逆に脆い膜質になり好ましくない。処理時間は15～60分が適当で、加熱にはドライオーブン、ホットプレートなどの公知の手段を用いることができる。

10 【0128】また、本発明のフォトマスクの製造方法においては、作製されたフォトマスクに欠陥がある場合、以下のようにして欠陥修正を行うことができる。

【0129】フォトマスクの欠陥とは、黒部の場合主として黒部の白抜け部分、たとえばピンホールのような光を透過する欠陥をいい、また、白部の場合、たとえば本来白部となるべき部分の透明基板上に異物や感光性層が付着して光透過率が低下する欠陥をいう。

20 【0130】黒部の白抜け部分が発生した場合には、前述の感光性層の液を欠陥周辺部に塗布するか、または前述の感光性転写材料をラミネータなどで部分的に貼り付け、この後、例えばHeCdレーザーで露光、現像を行い不要の感光層を除去することにより欠陥を修正することができる。また、HeCdレーザーで露光、現像する替わりに、YAGレーザーで不要部分をアブレーションにより除去することも可能である。

【0131】一方白部の欠陥の場合には、YAGレーザーなどでアブレーションにより除去可能である。この場合、Emマスクとは異なり、白部には感光性層など有機物成分は無いため、レーザーアブレーションに伴う、新たな欠陥の発生は一切生じない。

30 【0132】本発明においては、フォトマスク材料の画像形成後、画像上に熱硬化型のエポキシ樹脂等の保護膜を設けることが可能で、これにより更に膜強度を向上させることもできる。

【0133】本発明で用いるフォトマスクを紫外感光性のレジストのパターニング用に用いる際、超高圧水銀灯などの紫外線露光機にバンドパスフィルターを組み入れて、露光波長を選択することも可能である。

40 【0134】本発明の感光性樹脂組成物をフォトマスク作成に利用するには、紫外領域で吸収を有する着色材を含有させ、かつ近紫外光ないし可視光で画像形成可能な感光性層を透明基板上に形成し、近紫外光ないし可視光で露光、引き続き現像処理を行い不要の感光性層部分を除去して画像形成できるため、簡便な工程で高歩留まりであり、更に欠陥修正も容易であり、安価なフォトマスクを作製できる。特に感光性転写材料を透明基板上にラミネートする方式では、更に剥離が均一で欠陥が少なく、大サイズの画像再現性に優れたフォトマスクを作製でき

(27)

特開2003-131378

51

52

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれからの実施例に限定されるものではない。

【0136】【合成例1】1-メトキシ-2-プロパノール398.7部を反応容器中に注ぎ、窒素気流下、内温を70℃に加熱する。ここへメタクリル酸17.4部、アクリルメタクリレート7.5部（組成比は20：80モル比）、和光純薬製「V-65」（2，2'-アゾビス（2，4'-ジメチルバレロニトリル））3.73部を1-メトキシ-2-プロパノール398.7部に溶解した溶液を2.5時間かけて滴下する。更に70℃で2時間加熱撹拌を行なう。得られた反応液を水4000部に注ぎ、生じた固体をろ過、真空乾燥することでメタクリル酸/アクリルメタクリレート共重合体（共重合体1）を得た。共重合体の重量平均分子量は36000（ポリスチレン換算）であった。

【0137】【合成例2】1-メトキシ-2-アセトキシプロパン180部を反応容器中に注ぎ、窒素気流下、内温を70℃に加熱する。ここへメタクリル酸17.1部、アクリルメタクリレート4.2部、ベンジルメタクリレート30.0部（組成比は28：48：24モル比）、ドデシルメルカプタン2.87部、V-65（和光純薬製 2，2'-アゾビス（2，4'-ジメチルバレロニトリル））3.52部を1-メトキシ-2-アセトキシプロパン180部に溶解した溶液を2.5時間かけて滴下する。更に70℃で2時間加熱撹拌することでメタクリル酸/アクリルメタクリレート/ベンジルメタクリレート共重合体（共重合体2）を得た。共重合体の重量平均分子量は33000（ポリスチレン換算）であった。

【0138】【合成例3】1-メトキシ-2-プロパノール405部を反応容器中に注ぎ、窒素気流下、内温を70℃に加熱する。ここへメタクリル酸17.4部、アクリルメタクリレート4.3部、シクロヘキシルメタクリレート29.1部（組成比は28：48：24モル比）、V-65（和光純薬製 2，2'-アゾビス（2，4'-ジメチルバレロニトリル））3.58部を1-メトキシ-2-プロパノール405部に溶解した溶液を2.5時間かけて滴下する。更に70℃で2時間加熱撹拌を行なう。得られた反応液を水4000部に注ぎ、生じた固体をろ過、真空乾燥することでメタクリル酸/アクリルメタクリレート/シクロヘキシルメタクリレート共重合体（共重合体3）を得た。共重合体の重量平均分子量は32000（ポリスチレン換算）であった。

* 酸/アクリルメタクリレート/シクロヘキシルメタクリレート共重合体（共重合体3）を得た。共重合体の重量平均分子量は32000（ポリスチレン換算）であった。

【0139】【合成例4】合成例3におけるメタクリル酸17.4部を16.4部に、アクリルメタクリレート4.3部を4.8部に、シクロヘキシルメタクリレート29.1部をエチルメタクリレート22.0部に（組成比は28：48：24モル比）、V-65の3.58部を3.99部にする以外は合成例3と同様にメタクリル酸/アクリルメタクリレート/エチルメタクリレート共重合体（共重合体4）を得た。共重合体の重量平均分子量は36000（ポリスチレン換算）であった。

【0140】【合成例5】合成例3におけるメタクリル酸17.4部を16.0部に、アクリルメタクリレート4.3部を2.5部に、シクロヘキシルメタクリレート29.1部をベンジルメタクリレート49.0部に（組成比は28：30：42モル比）、V-65の3.58部を3.29部にする以外は合成例3と同様にメタクリル酸/アクリルメタクリレート/ベンジルメタクリレート共重合体（共重合体5）を得た。共重合体の重量平均分子量は17000（ポリスチレン換算）であった。

【0141】【比較合成例1】メタクリル酸/ベンジルメタクリレートの58/42モル比共重合体160部、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド1.1部、ジメチルヘキシルハイドロキノン0.24部を1-メトキシ-2-アセトキシプロパン240部に溶解する。内温を80℃に加熱し、ここへグリシジルメタクリレート3.4部を1-メトキシ-2-アセトキシプロパン51.3部に溶解した溶液を滴下する。更に80℃で8時間加熱撹拌することで、メタクリル酸/ベンジルメタクリレート共重合体のカルボキシル基の一部を側鎖メタアクリロイル基に変性した樹脂（共重合体6）（組成比は28：58：20モル比）を得た。共重合体の重量平均分子量は26000（ポリスチレン換算）であった。

【0142】【実施例1】厚さ75μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（の仮支持体）上に、下記の組成（H1）からなる塗布液を塗布し乾燥させ、乾燥厚が2μmの熱可塑性樹脂層を設けた。

【0143】

・熱可塑性樹脂層形成用塗布液の組成：H1>

- ・メタクリル酸/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（共重合モル組成比=55/11.7/4.5/28.8、重量平均分子量=80000） 15.0質量部
- ・新中村化学（株）製「BPE-500」（多官能アクリレート） 7.0質量部
- ・大日本インキ（株）製「F177P」（フッ素系界面活性剤） 0.3質量部
- ・メタノール 30.0質量部
- ・メチルエチルケトン 19.0質量部

(29)

特開2003-131378

55

56

オートカッタミネーター「ASL-24」を用いて加圧(10 kg/cm²)、加熱して貼り合わせ、続いて仮支持体と熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、仮支持体を除去した。次に所定のフォトマスクを介して露光し現像し、不要部を除去した後、超高压水銀灯を用いてカラーフィルター形成面の反対側から紫外線を300 mJ/cm²で照射し、透明ガラス基板上に赤色色素パターンを形成した。続いて、赤色色素パターンが形成されたガラス基板上にG層用着色転写材料(緑色画像形成材料)*

*を上記と同様にして貼り合わせ、剥離、露光、現像、ポスト露光を行い、緑色色素パターンを形成した。同様な工程をB層用着色転写材料(青色画像形成材料)で繰り返し、透明ガラス基板上にカラーフィルターを作製した。転写、露光、現像、ポスト露光の各条件は、下記の表2に示す通りである。

【0152】

【表2】

色	転写温度 (°C)	転写速度 (m/分)	露光 (mJ)	現像1 (秒)	現像2 (秒)	ポスト露光 (mJ)
R層	150	0.2	20	70	50	300
G層	140	0.2	20	70	25	300
B層	150	0.2	20	70	50	300

【0153】その他の条件及び表2の補足説明を以下に記す。

(現像1) 熱可塑性樹脂層、中間層を溶解除去するための現像で、現像液としてトリエタノールアミン1%水溶液を用い、33℃でシャワー現像した。

(現像2) 着色感光性樹脂組成物を現像し、現像液としてカラーモザイク現像液「CD-1000」(富士ハントエレクトロニクステクノロジ社製)1%水溶液を用い、33℃でシャワー現像した。上述の条件により形成したカラーフィルターは色素の抜け(白抜け)がなく、各色素のサイドエッチも小さく、カラーフィルターとして十分な性能を有していた。

【0154】(試験評価)

耐溶剤性テスト>上記カラーフィルターを切断し、該切断片をN-メチルピロリドンに30分浸漬後、カラーフィルター切断片の表面状態(クラック発生の有無)を微分干渉顕微鏡で観察し耐溶剤性を評価した。結果を表3に示す。

【0155】

【表3】

	耐溶剤性	耐溶剤性
実施例1	100%	良好
実施例2	100%	良好
実施例3	100%	良好
実施例4	100%	良好
実施例5	100%	良好
比較例1	95%	良好
比較例2	100%	クラックあり

【0156】何れの転写材料もアルカリ現像時間は30秒〜20秒と良好であり、解像度は10〜14 μmと高解像度であった。またこの転写材料を50℃で4日間放後後に同様な処理を行ったが、現像性などの性能に変化が無いことが認められた(経時安定性良好)。

【0157】(硬度、耐溶剤性評価用サンプルの作製) 上記の実施例と比較例の方法で得られた着色樹脂転写材料の保護シートを剥離し、転写樹脂層をガラス基板上に100℃、2 kg/cm²の圧力でラミネートした後、ポリエチレンテフレートフィルムのみを剥離し、転写材料をガラス板上に転写する。全面を紫外線を100 mJ/cm²で照射し、続いて現像することにより、熱可塑性樹脂層を除去し、ガラス基板上に着色層のみを形成した。同様の操作を8回繰り返し、着色層を8回積層し、次いで温度220℃で1時間、或いは250℃で1時間ポストバークして硬化膜を得た。

【0158】<膜硬度の測定>得られた硬化膜の荷重に対する塑性変形量、(株)アサヒ製の硬度量「MZT」にて測定した。この値が小さい方が好ましい。

【0159】耐溶剤性>得られた硬化膜をN-メチルピロリドンに30分間浸漬し、膜表面のクラックの発生状態を観察した。クラックが全く生じないものを○、一部にクラックが与えられたものを△、全面にクラックあるいは一部剥離が生じたものを×と表示する。結果を下記の表4に示す。

【0160】

【表4】

40

(30)

特開2003-131378

57

58

ポストベーク条件	変性変形量 (μm)		耐擦断位
	220℃×1時間	250℃×1時間	
R1 (実施例1)	1.28	1.17	○
G1	1.22	1.28	○
B1	1.29	1.22	○
R2 (実施例2)	1.21	1.29	○
G2	1.33	1.29	○
B2	1.28	1.22	○
B3 (実施例3)	1.27	1.19	○
B4 (実施例4)	1.30	1.22	○
B5 (実施例5)	1.29	1.21	○
比較例1 R	1.42	1.39	×
比較例1 G	1.40	1.32	×
比較例1 B	1.43	1.35	×
比較例2 R	1.39	1.29	△
比較例2 G	1.49	1.29	△
比較例2 B	1.41	1.30	△

【0161】表4の結果より、実施例の硬化膜は、比較例の硬化膜に比較して、硬度が高くなっており、実施例の220℃×1時間ベークサンプルが、比較例の250℃×1時間ベークサンプルと同等以上の硬度が得られている。また、実施例は、比較例に対して、良好な耐溶剤性を示している。

* 【0162】【実施例6】

①着色転写感材の作製:厚さ100μmのPET仮支持体の上に、下記の処方からなる塗布液を塗布し乾燥させ、乾燥膜厚が0.7μmの剥離層を設けた。

【0163】

＜剥離層の処方＞

- ・メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合モル組成比=55/12/5/28、重量平均分子量=9.5万、T_g≈73℃) 7質量部
- ・スチレン/アクリル酸共重合体 (共重合モル組成比=63/37、重量平均分子量=1万、T_g≈100℃) 16.33質量部
- ・新中村化学(株)製「BPE-500」(ビスフェノールAにオクタエチレングリコールモノメタクリレートを2当量脱水縮合した化合物) 10.89質量部
- ・大日本インキ(株)製「F176P」(フッ素系界面活性剤) 1.96質量部
- ・メチルエチルケトン 508.1質量部
- ・メタノール 13.32質量部
- ・メトキシプロパノール 7.44質量部
- ・1-メトキシ-2-プロピルアセテート 231.9質量部

【0164】次に上記剥離層上に下記処方からなる塗布

液を塗布し乾燥させ、乾燥膜厚が1.6μm厚の酸素遮断

※剥離層を設けた。

＜酸素遮断層の処方＞

- ・ポリビニルアルコール(クラレ(株)製「PVA205」、鹸化率=80%) 21.2質量部
- ・ポリビニルピロリドン(GAFコーポレーション社製の「K-30」) 2.35質量部
- ・メタノール 214質量部
- ・蒸留水 262質量部

【0165】G、Y顔料分散液を用いて調整した下記着色感光処方を上記酸素遮断層上に乾燥膜厚3μmに形成

★ルムをラミネートで設け保護層とし、着色転写感材を得た。

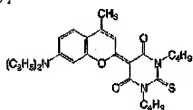
(31)

特開2003-131378

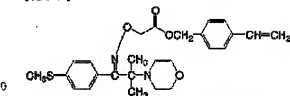
59	60
・緑色顔料分散液	67.80質量部
・黄色顔料分散液	26.89質量部
・合成例1に示した共重合体1	0.273質量部
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬社製「DPHA」）	
	8.284質量部
・下記【化16】の化合物	0.621質量部
・イルガキュア784（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）	
	1.243質量部
・下記【化17】の化合物	1.864質量部
・ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.004質量部
・大日本インキ（株）製の「F176P」（フッ素系界面活性剤）	
	0.025質量部
・メチルエチルケトン	82.28質量部
・1-メトキシ-2-プロピルアセテート	7.94質量部

【0166】

【化16】



20



【0167】

*

【0168】尚、上記緑色及び黄色の顔料分散液は、以下の方法で調整した。

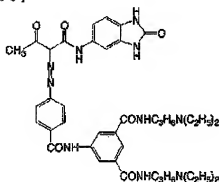
＜緑色顔料分散液の調整＞

下記に示す緑色顔料組成物をモーターミル「M-200」（アイガー社製）で、直径1.0mmのシリコニアビーズを用い、周速9m/sで5時間分散して緑色顔料分散液を得た。

・C. I. ピグメントグリーン36	45質量部
・下記【化18】の化合物	0.9質量部
・合成例1に示した共重合体1	45質量部
・1-メトキシ-2-プロピルアセテート	359.1質量部

【0169】

【化18】



49

※【0170】＜黄色顔料分散液の調整＞下記に示す黄色顔料組成物を、前記緑色顔料分散液と同様な方法で分散し、黄色顔料分散液を得た。

・C. I. ピグメントイエロー139	45質量部
・上記【化18】の化合物	2.25質量部
・合成例2に示した共重合体2	45質量部
・1-メトキシ-2-プロピルアセテート	357.25質量部

*

(32)

特開 2003-131378

61

62

の加熱条件下にラミネートして、フォトマスク用ブランクスを製作した。この際、ガラス基板のアルカリ洗浄は「セミコクリーンSE10」（フルウチ化学社製）中にガラス基板を浸漬し、超音波を15分かけた後、イオン交換水で水洗し、更に110℃で10分間乾燥させた。

【0172】次にフォトマスク用ブランクのPETベースを剥離して、レーザープロッターとして大日本スクリーン社製の「FR7000」（光源は532nmのNd:YAGレーザー）を用い露光した。次いで、アルカリ現像液（富士写真フイルム社製「TCD」の10%水溶液）に28℃で120秒間浸漬して現像処理を行い、更にイオン交換水で水洗し乾燥した。引き続き200℃×30分間加熱処理を行い、所望のフォトマスクを得た。

【0173】ライン/スペース=8μm/8μmの解像度を得られ、露光感度は約0.8mJ/cm²であった。

【0174】

【発明の効果】本発明によれば画像形成に十分な露光感度を有し、弱アルカリ性現像液による現像が可能で、解像度が高く、特に熱硬化処理後の画像の硬度、耐溶剤性、耐損傷性などの各種の耐性に優れた着色感光像が得られ、かつ感光材の経時安定性にも優れた着色感光性樹脂*

*組成物、及び感光性樹脂転写材料を提供することができる。更に、これらの耐性を付与する際の後加熱温度を低くしても、十分な耐性付与が可能な感光性樹脂組成物を提供することができる。また更に、これらの着色感光性樹脂組成物はカラーフィルターやマスク材料等の着色画像の作製に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のフォトマスク材料の吸収スペクトルを示す図である。

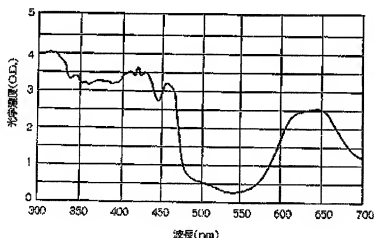
【図2】 本発明の感光性熱硬化性樹脂転写材料の断面図である。

【図3】 本発明の多層の感光性熱硬化性樹脂転写材料の断面図である。

【符号の説明】

- 21 仮支持体
- 22 感光性樹脂層
- 23 保護フィルム
- 31 仮支持体
- 32 アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層
- 33 中間層
- 34 感光性樹脂層
- 35 保護フィルム

【図1】



【図2】



【図3】

